

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDNA WISNIESKI

**ESTERÓIS MARCADORES GEOQUÍMICOS EM  
COLUNAS SEDIMENTARES DA ENSEADA MARTEL,  
BAÍA DO ALMIRANTADO, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

PONTAL DO PARANÁ  
2009

EDNA WISNIESKI

**ESTERÓIS MARCADORES GEOQUÍMICOS EM  
COLUNAS SEDIMENTARES DA ENSEADA MARTEL,  
BAÍA DO ALMIRANTADO, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

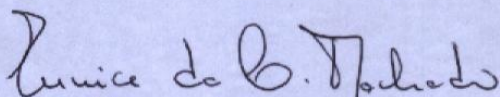
PONTAL DO PARANÁ  
2009

## TERMO DE APROVAÇÃO

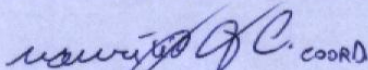
**Edna Wisnieski**

**“ESTERÓIS MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM  
COLUNAS SEDIMENTARES DA ENSEADA MARTEL, BAÍA DO  
ALMIRANTADO, PENÍNSULA ANTÁRTICA”**

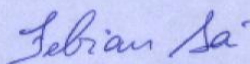
Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de  
Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela  
Comissão formada pelos professores:



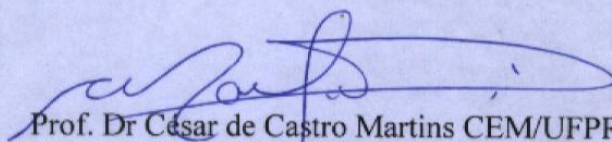
Profª Draª Eunice da Costa Machado CEM/UFPR

COORD

Prof. Dr. Renato Carreira UERJ



Dr. Fabian Sá UFPR - avaliação oral



Prof. Dr. Cesar de Castro Martins CEM/UFPR  
Presidente

Pontal do Paraná, 08 de dezembro

## AGRADECIMENTOS

A Fundação Araucária pela bolsa de IC.

A minha família, que sempre me apoiou, incentivou e deu forças pra continuar. Em especial aos meus pais, por todos os sacrifícios, por permitirem que eu fizesse minhas escolhas, mesmo essas escolhas me levando para longe, e por nunca deixarem de acreditar em mim, amo vocês acima de tudo.

Ao professor César de Castro Martins, por aceitar o “cargo” de orientador. Obrigada por tudo que me ensinou, não só academicamente, mas como pessoa, pelo profissional que você é, obrigada pela imensa paciência que teve, por sentar e desenhar quando eu não entendia, por simplesmente confiar. Não imagino outra pessoa para estar no seu lugar e desempenhar melhor esse papel do que você.

A Liziane Marcella Michelotti Ceschim, muito obrigada, com certeza sem você seria muito mais difícil concretizar esse trabalho. Lizi, obrigada por tudo que me ensinou no laboratório, pelas horas discutindo os resultados e tentando entender se é “saturado” ou “insaturado”, pelas conversas, pelos conselhos, e principalmente, pela sua amizade inestimável.

As cinco mulheres, que junto comigo, acrescentaram alguns cabelos brancos a mais na cabeça do nosso orientador: Dessa, Lizi, Mari, Tati e Sá, só nós sabemos o que se passou no Laboratório de Geoquímica e Poluição Marinha. Sorte que a parede do laboratório era grossa...

Thaís, minha marida, obrigada por cuidar de mim, por emprestar o colo, pelas cocas e chocolates, por me compreender, por guardar segredos. Só a gente sabe o quanto combinou, o quanto deu certo, e o quanto vai fazer falta.

Aos meus coleguinhas do almoço de todo dia e das jantas semanais (ou quase semanais), algumas das minhas melhores risadas foram com vocês.

Aos meninos da física, que salvaram muitas situações, fosse pra emprestar alguma coisa, fosse pra fazer força, fosse pra “pentelhar”. Vocês são os funcionários do mês, podem colocar o aparelho...

Ao GRR2005, porque o quinto ano é o mais legal. Foram cinco anos juntos, uma longa história foi escrita, muita coisa mudou, e muita vai mudar, mas nada será esquecido.

A todos os professores e funcionários, que durante esses cinco anos contribuíram com a nossa formação, ensinando, trancando matrícula, fazendo ligações, dando bom dia...

A todos que me ajudaram em alguma das etapas da minha formação, seja ensinando, enrolando cobre, ou emprestando um abraço pra me acalmar.

Mas nem só de faculdade, laboratório e monografia se constituíram esses cinco anos, e por isso, muito obrigado aos que fizeram parte desse outro lado, o outro lado que tem muita história pra contar. O que seria de mim sem meu companheiro de dança pra passar vergonha em todas as ocasiões possíveis e impossíveis; sem a fonte inesgotável de meus apelidos; sem a “mulata globeleza” de Pontal, minha parceira de “Cabide” e samba; sem meu companheiro de “jornada pro inferno”; sem a vizinha que é o “karma” da minha vida, mas que eu sou fã número um; sem a menina viciada em

brigadeiro; sem minha parceira número um de forró; sem a legítima carioca, descontrolada; sem os “dreads” que aturaram minhas tpm’s, ciúmes, etc., etc., cuidaram de mim e me deram atenção mesmo quando não merecia; sem meu “leãozinho”, pra sentar no meio fio, pra dividir as contas, só pra estar ali; sem uma “mãe” substituta, cheia de filhas fora do normal; sem o pescador, de quem um fim de semana da minha vida foi perdido com seus cabelos robustos, que fez uma profecia que não se cumpriu; enfim, sem meus amigos, que ao longo desse tempo entraram, permaneceram ou migraram, mas que fizeram parte da minha vida. Sem vocês teria sido... Mas teria sido sem graça e entediante.

Aos amigos que mesmo distantes estavam perto (ainda bem que existe internet!), que fingiam que entendiam quando eu explicava o que era oceanografia, geoquímica e esteróis... Foram poucas as ocasiões juntos, talvez não o suficiente, mas vocês estavam sempre presentes na minha vida.

A minha pequena psicóloga em formação, “Negona”, por cinco anos você me aturou pelo telefone, pela internet, por mensagens, e mesmo longe sempre deu um jeito de fazer com que me sentisse melhor.

Mah e Hugo: Vocês... aqui ó!

E por fim: Recanto... Minha família, meu orgulho, sempre!

*“Continue a nadar...”*  
*Dóris.*

## RESUMO

Marcadores orgânicos são compostos químicos com características como resistência a degradação e origem específica e podem ser utilizados como indicadores de eventos e processos em uma escala de tempo. Dentre estes marcadores, destacam-se os esteróis, utilizados como indicadores de origem, do retrabalhamento bacteriano e de transformações diagenéticas da matéria orgânica depositada no sedimento de fundo, e também da introdução de esgoto no ambiente marinho. O objetivo geral deste trabalho foi estudar a distribuição temporal de marcadores geoquímicos (esteróis) como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da matéria orgânica em testemunhos de sedimento da Enseada Martel, Baía do Almirantado, Antártica. A amostragem foi realizada durante as Operações Antárticas XXIV (2005/06) e XXVI (2007/08), em três pontos: Ferraz (XXIV), Steinhouse e Botany Point (XXVI). A análise dos esteróis foi realizada por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID), após extração em Soxhlet, seguida de *clean-up* em coluna de adsorção e derivatização. Em todos os testemunhos, as concentrações dos compostos diminuíram com o aumento da profundidade, resultado dos processos de degradação que atuam na matéria orgânica com o passar do tempo. Em Botany Point, campesterol foi o esterol mais abundante, e os perfis verticais apresentaram menores concentrações na base, com aumento gradual em direção ao topo. Colesterol foi o composto mais abundante em Ferraz, onde os perfis verticais apresentaram flutuações ao longo dos testemunhos, com as maiores concentrações nas camadas superiores. Colesterol também foi o esterol mais abundante em Steinhouse, onde as concentrações foram de  $4,12 \mu\text{g.g}^{-1}$  a  $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Coprostanol e epicoprostanol apresentaram menores concentrações em relação aos outros compostos e estudos anteriores na região. A presença destes esteróis fecais sugere introdução de esgotos na área estudada ou a contribuição de fezes de mamíferos marinhos como focas e baleias. A presença de níveis quantificáveis de todos os esteróis analisados, incluindo os fecais, confirmam a multiplicidade de fontes da matéria orgânica sedimentar. Os esteróis saturados apresentaram menores concentrações que os parentais insaturados, o que pode indicar uma baixa taxa de hidrogenação bacteriana e de processos diagenéticos. A tendência geral da distribuição vertical da matéria orgânica foi obtida através de perfis gerados pelos autovetores da Análise dos Componentes Principais. Nos três testemunhos, o padrão de distribuição vertical da matéria orgânica apresentou valores mais baixos nas camadas inferiores, refletindo a matéria orgânica já imobilizada, enquanto que nas camadas superiores os valores mostraram um acréscimo gradual em direção ao topo, representando a matéria orgânica recém depositada, e ainda sobre efeito dos processos de transformação da mesma.

**Palavras chave:** marcadores geoquímicos, esteróis, matéria orgânica, Antártica.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS (FONTE: ADAPTADO DE MARTINS, 2001). .....	13
FIGURA 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS BIOGÊNICOS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA (FONTE: ADAPTADO DE MARTINS ET AL., 2007). .....	17
FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS FECAIS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA (FONTE: ADAPTADO DE MARTINS ET AL., 2007).....	18
FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO NA ANTÁRTICA (MAP 01). ESTREITO DE BRANSFIELD (MAP 02). BAÍA DO ALMIRANTADO (MAP 03) (FONTE: ADAPTADO DE MONTONE ET AL., 2001 E MARTINS ET AL., 2002). .....	23
FIGURA 5 – PONTOS DE AMOSTRAGEM NA ENSEADA MARTEL. ....	27
FIGURA 6 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS NO GC-FID. ....	31
FIGURA 7 – GRÁFICO DA RECUPERAÇÃO DE PADRÕES EXTERNOS NOS BRANCOS ADICIONADOS. ....	33
FIGURA 8 – GRÁFICO DA RECUPERAÇÃO DE PADRÕES EXTERNOS NOS SEDIMENTOS ADICIONADOS. ....	33
FIGURA 9 – CROMATOGRAMA DO BRANCO DE EXTRAÇÃO 26/03. ....	34
FIGURA 10 – CROMATOGRAMA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	34
FIGURA 11 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA BOTANY POINT. ....	44
FIGURA 12 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA FERRAZ.....	46
FIGURA 13 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA STEINHOUSE.....	49
FIGURA 14 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS SATURADOS EM BOTANY POINT.....	55
FIGURA 15 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM BOTANY POINT. ....	56
FIGURA 16 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM FERRAZ. ....	59



FIGURA 17 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM FERRAZ.....	60
FIGURA 18 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM STEINHOUSE. ....	63
FIGURA 19 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM STEINHOUSE.....	64
FIGURA 20 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA BOTANY POINT.....	68
FIGURA 21 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA FERRAZ. ....	71
FIGURA 22 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) PARA STEINHOUSE. ....	73
FIGURA 23 – PERFIS VERTICAIS DA RAZÃO ENTRE COPROSTANOL E EPICOPROSTANOL (COP/E-COP) EM BOTANY POINT, FERRAZ E STEINHOUSE. ....	77
FIGURA 24 – PERFIS VERTICAIS DA PORCENTAGEM DE COLESTEROL EM RELAÇÃO AOS ESTERÓIS TOTAIS ( $\% \text{COL-E}/\Sigma\text{OLs}$ ) EM BOTANY POINT, FERRAZ E STEINHOUSE....	79
FIGURA 25 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. ....	80
FIGURA 26 – PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA BOTANY POINT. ....	81
FIGURA 27 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE FERRAZ, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. ....	83
FIGURA 28 – PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA FERRAZ. ....	85

FIGURA 29 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL L; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- - SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. .... 86

FIGURA 30 – PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANALISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA STEINHOUSE. .... 87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NÚMERO DE CARBONOS PRESENTES NAS CADEIAS DE CADA ESTEROL, NOME USUAL DOS COMPOSTOS E SUAS PRINCIPAIS FONTES DE ORIGEM. ....	35
TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT. ....	37
TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE FERRAZ. ....	39
TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE. ....	41
TABELA 5 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT. ....	54
TABELA 6 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE FERRAZ. ....	58
TABELA 7 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE. ....	62
TABELA 8 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT. ....	68
TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE FERRAZ. ....	71
TABELA 10 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE. ....	73
TABELA 11 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT. ....	76
TABELA 12 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE FERRAZ. ....	76
TABELA 13 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE. ....	76

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1 Marcadores Orgânicos Geoquímicos.....	10
1.2 Sedimentos .....	10
1.3 Esteróis como Marcadores Geoquímicos .....	11
1.3.1 Esteróis como Indicadores da Origem da Matéria Orgânica Biogênica .....	14
1.3.2 Esteróis como Indicadores de Matéria Orgânica Fecal.....	17
1.4 Esteróis no Ambiente Marinho Antártico.....	20
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1 Objetivo Geral .....	22
2.2 Objetivos Específicos .....	22
<b>3. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>23</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
4.1 Amostragem.....	27
4.2 Método Analítico.....	28
4.2.1 Cuidados Prévios.....	28
4.2.2 Pré-processamento das Amostras .....	29
4.2.3 Procedimento Analítico .....	29
4.2.4 Análise Cromatográfica .....	30
4.2.5. Avaliação do Método Analítico .....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 Fontes de Matéria Orgânica Biogênica.....	35
5.1.1 Razões Envolvendo os Esteróis Biogênicos.....	52
5.2 Fontes de Matéria Orgânica Biogênica Fecal .....	66
5.2.1 Razões Envolvendo os Esteróis Fecais.....	74
5.3 Análises de Componentes Principais.....	79
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 *Marcadores Orgânicos Geoquímicos*

Os marcadores orgânicos geoquímicos são compostos, de origem natural ou antrópica, que apresentam características como natureza específica, estabilidade química e resistência à degradação, que permitem sua utilização como indicadores de eventos e processos, uma vez que sofrem pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo, mantendo o registro de sua origem (Colombo et al., 1989).

Entre os principais marcadores podemos citar os esteróis (marcadores de origem da matéria orgânica e poluição por esgoto (Hudson et al., 2001; Jeng & Han, 1994)); os hidrocarbonetos do petróleo (alifáticos e policíclicos aromáticos, utilizados como traçadores de matéria orgânica de origem natural e da introdução de óleo e efluentes urbanos ou deposição atmosférica após a queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal (Simpson et al., 1995)), e; os compostos organoclorados (pesticidas e bifenilos policlorados (PCBs) (Penteado & Vaz, 2001)).

Os marcadores orgânicos geoquímicos podem ser utilizados na investigação da origem e destino da matéria orgânica, bem como seus processos de transformação, como fonte de informações de contaminantes ambientais e para registrar o histórico de poluição fecal de uma região (Shanchun et al., 1994; Chan et al., 1998; Dachs et al., 1999). Ao entrar na coluna d'água, os marcadores associam-se ao material particulado em suspensão chegando ao fundo, onde são soterrados e preservados por longo período de tempo. Esse processo é facilitado devido suas características químicas, como elevada massa molecular, caráter lipofílico e baixa solubilidade em água (Colombo et al., 1997).

### 1.2. *Sedimentos*

O sedimento constitui um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos, sendo reconhecido como o principal destino das substâncias introduzidas, podendo acumular estes compostos em níveis mais elevados que aqueles observados na coluna d'água adjacente.

Devido à sua capacidade de acumular e preservar compostos químicos ao longo do tempo e pela sua importância ecológica, os sedimentos têm sido utilizados como indicadores de processos naturais e antrópicos nos ecossistemas aquáticos. Informações sobre a ocorrência destes processos em uma determinada escala de tempo também podem ser obtidas através da análise da composição química dos sedimentos.

O estudo de colunas sedimentares (ou testemunhos de sedimentos) de ambientes aquáticos é bastante difundido graças à possibilidade de obtenção de registros históricos relacionados a eventos ambientais (Laureillard et al., 1997). As informações que podem ser geradas remetem a períodos remotos onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo de uma série de transformações ambientais (Buckley et al., 1995; Li et al., 2000).

A avaliação detalhada de marcadores orgânicos em sedimentos gera informações específicas sobre fontes de matéria orgânica, bem como sobre condições particulares de deposição e enterramento do ambiente (Colombo et al., 1997).

Neste contexto, os sedimentos possuem um papel determinante, já que atuam como sumidouro de compostos orgânicos e, portanto, reservatórios naturais de substâncias químicas capazes de indicar os processos naturais e antrópicos de transformação ambiental.

### *1.3 Esteróis como Marcadores Orgânicos Geoquímicos*

Os esteróis vêm sendo amplamente utilizados como indicadores de origem da matéria orgânica e da introdução de esgoto no ambiente marinho, havendo vários trabalhos publicados sobre o assunto (Green & Nichols, 1995; Jeng & Han, 1996; Hughes & Thompson, 2004; Yunker et al., 2005; Martins et al., 2007), o que ressalta sua importância como marcadores geoquímicos de processos naturais e antrópicos. Esses compostos possuem ampla distribuição no ambiente marinho como resultado de numerosas transformações biológicas como síntese, diagênese, degradação, e sua biogeoquímica marinha, a qual

tem sido estudada extensivamente desde meados de 1970 (Kawakami & Montone, 2002).

Embora a classe dos lipídios, onde se incluem os esteróis, represente uma pequena parte da matéria orgânica de origem biogênica, eles são essenciais para os organismos marinhos, pois dependendo da sua estrutura molecular, eles atuam como componentes-chave na composição de membranas celulares e na regulação de processos metabólicos específicos (Laureillard et al., 1997). Eles também possuem recursos estruturais particulares como arranjo carbônico cíclico, posições de duplas ligações e padrão na cadeia de alquilação que são restritos a poucos grupos de organismos (Volkman, 1986). Do mesmo modo, sua diversidade e especificidade fazem com que sejam muito úteis como componentes para o estudo de fontes e transformações da matéria orgânica (Azevedo, 2003).

Material particulado e sedimento apresentam organismos vivos e material biodetrítico, de modo que as distribuições de diferentes classes de lipídios, entre elas os esteróis, acabam por ser importantes traçadores de fontes e destinos da matéria orgânica no ambiente marinho, bem como impressões digitais da produção primária (Hudson et al., 2001).

A composição e a distribuição vertical de lipídios nos sedimentos são determinadas pelas diferentes características das fontes (marinha, terrestre, antropogênica), pela série de componentes específicos (estrutura química, reatividade) e pelas características específicas do ambiente (taxa de sedimentação, concentração de oxigênio e zonação redox) (Colombo et al., 1997).

Os esteróis são compostos químicos que pertencem ao grupo dos alcoóis e por apresentar um grupo hidroxila em sua estrutura, possuem algumas propriedades químicas semelhantes aos compostos desta classe (Fig. 1). A maioria dos esteróis é pouco solúvel em água associando-se ao material particulado ou acumulando-se nos resíduos sólidos, como os sedimentos marinhos. A resistência à degradação anaeróbica possibilita o acúmulo e preservação de esteróis em sedimentos, o que viabiliza sua determinação na coluna sedimentar (Nguyen et al., 1995). Certos padrões na composição dos

esteróis em amostras marinhas podem ser úteis como informações biogeoquímicas (Hudson et al., 2001).

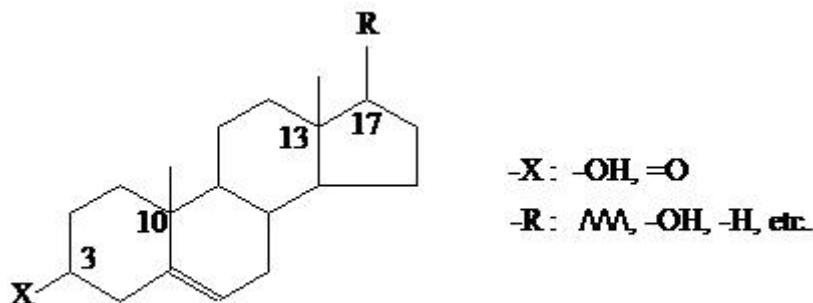


FIGURA 1 – ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS. FONTE: ADAPTADO DE MARTINS (2001).

A distribuição dos esteróis pode indicar o estágio de diagênese e transformação microbial, embora as transformações químicas, físicas e microbiais possam produzir misturas complexas de produtos diagenéticos que podem dificultar a interpretação dos registros sedimentares (Shanchun et al., 1994). Parâmetros tais como razões entre os esteróis auxiliam a estabelecer a fonte ou tendência de preservação dentro de uma série de amostras (Hudson et al., 2001).

Abaixo segue uma lista com abreviações a $\Delta$ b,c para esteróis, onde a é o número de carbono e b,c a(as) posição(ões) da(s) ligação(ões)dupla(a); a nomenclatura científica e o nome usual de alguns compostos.

- (C<sub>27</sub>): 27 $\Delta^{5,22E}$  (colesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol - dehidrocolesterol), 27 $\Delta^{22E}$  (colesta-22E-en-3 $\beta$ -ol - dehidrocolestanol), 27 $\Delta^5$  (colest-5-en-3 $\beta$ -ol - colesterol), 27 $\Delta^0$  (5 $\alpha$ -colestan-3 $\beta$ -ol - colestanol);
- (C<sub>28</sub>) 28 $\Delta^{5,22E}$  (24-metil-colesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol - brassicasterol), 28 $\Delta^{22E}$  (24-metil-colesta-22E-en-3 $\beta$ -ol - brassicastanol), 28 $\Delta^5$  (24-metil-colest-5-en-3 $\beta$ -ol - campesterol), 28 $\Delta^0$  (24-metil-colestan-3 $\beta$ -ol - campestanol);
- (C<sub>29</sub>) 29 $\Delta^{5,22E}$  (24-etil-colesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol - estigmasterol), 29 $\Delta^{22E}$  (24-etil-colesta-22E-en-3 $\beta$ -ol - estigmastanol), 29 $\Delta^5$  (24-etil-colest-5-en-3 $\beta$ -ol - sitosterol), 29 $\Delta^0$  (24-etil-colestan-3 $\beta$ -ol - sitostanol);
- (C<sub>30</sub>) 30 $\Delta^{22E}$  (4 $\alpha$ ,23,24-trimetil-colesta-22E-en-3 $\beta$ -ol - dinosterol).



- Coprostanol e epicoprostanol, por serem epímeros, apresentam a mesma abreviação ( $27\Delta^0$ ).

Neste trabalho, optou-se pela utilização da nomenclatura usual, visto que foi este tipo de denominação que apareceu com maior ocorrência nos trabalhos consultados.

Os sedimentos marinhos que recebem contribuições biogênicas apresentam, entre outros, os seguintes esteróis naturais: dinosterol, colesterol, colestanol, campesterol, sitosterol e sitostanol. Os sedimentos contaminados por esgotos apresentam além desses, o epicoprostanol e o coprostanol (Venkatesan & Kaplan, 1990). O epicoprostanol e coprostanol são os esteróis mais utilizados em estudos de poluição por esgoto em regiões tropicais e temperadas. Por estarem associados a fezes de mamíferos superiores, são encontrados nos sedimentos quando há aporte de esgotos, sendo por esse motivo, denominados esteróis fecais.

#### *1.3.1 Esteróis Como Indicadores da Origem da Matéria Orgânica Biogênica*

Juntamente com a introdução de esteróis insaturados chamados “parentais” (p.ex. colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol e  $\beta$ -sitosterol), ocorre uma pequena contribuição de moléculas saturadas (colestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e  $\beta$ -sitostanol) associadas às mesmas fontes dos homólogos insaturados. Assim, nos sedimentos marinhos ocorre sempre a presença de alguns esteróis em pares, ou seja, o esterol “parental” e o isômero não insaturado (Volkman, 2005).

Uma vez que a maioria dos esteróis é sintetizada por um determinado grupo de organismos, é possível, através dessa relação, indicar as fontes de matéria orgânica em uma região a partir do esterol encontrado.

Na composição do plâncton, observam-se os esteróis  $C_{27}$  e  $C_{28}$  como os mais abundantes. Esteróis  $C_{27}$  podem ser biossintetizados e bioconvertidos pela assimilação do zooplâncton (Madureira, 2002), por isso fezes e zoôplancton são dominadas por estes esteróis, enquanto que o fitoplâncton e o zoôplancton contêm esteróis  $C_{28}$ . Esteróis  $C_{28}$  e  $C_{29}$  também são os principais componentes de algumas espécies de algas, e são encontrados em abundância em águas marinhas (Madureira, 2002).

No grupo dos esteróis  $C_{27}$  encontram-se o dehidrocolesterol (colest-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol) e o dehidrocolestanol (5 $\alpha$ -colest-22-en-3 $\beta$ -ol). Ambos, como anteriormente citado, são biossintetizados pelo fitoplâncton e assimilados pelo zooplâncton, sendo assim, fortes indicadores da presença desses organismos. Ainda na composição dos esteróis  $C_{27}$  encontram-se o colesterol (colest-5-en-3 $\beta$ -ol) e o colestanol (5 $\alpha$ -colest-3 $\beta$ -ol).

Colesterol tem uma multiplicidade de fontes no ambiente marinho por ser constituinte importante em muitos organismos deste ambiente (Mudge et al., 1999), podendo ser considerado como o principal esteroide do plâncton marinho (Volkman, 2005). Altas concentrações desse composto, portanto, podem ser um indicativo de contribuição de zooplâncton, uma ampla diversidade de fitoplâncton (Martins et al., 2007), assim como de mamíferos, como focas, e aves, como pingüins (Venkatesan & Santiago, 1989).

O esteroide colestanol pode indicar contribuição de matéria orgânica com origem no fito e no zooplâncton. Esse composto também pode ser formado através da transformação diagenética do coprostanol para colestanol (5 $\beta$ →5 $\alpha$ ) e da hidrogenação do colesterol em ambientes anóxicos (Martins et al., 2007), por isso alto nível de colestanol é um indicativo consistente de diagênese do colesterol (Chan et al., 1998).

Há relatos de que o colesterol e o colestanol também são sintetizados por várias espécies de diatomáceas e em algumas espécies de dinoflagelados (Hudson et al., 2001).

Os esteróis  $C_{28}$  apresentam o brassicasterol (24-metil-colest-5,22(E)-dien-3 $\beta$ -ol), brassicastanol (24-metil-5 $\alpha$ -colest-22(E)-en-3 $\beta$ -ol), campesterol (24-metil-colest-5-en-3 $\beta$ -ol) e campestanol (24-metil-5 $\alpha$ -colest-3 $\beta$ -ol).

Brassicasterol e brassicastanol possuem as mesmas fontes, uma vez que são homólogos, e são associados à *blooms* de algas primárias (*Phaeocystis* sp) e de diatomáceas (Bacillariophyceae) (Mudge et al., 1999; Volkman, 1986), cianobactérias e zooplâncton.

Da mesma maneira, campesterol e campestanol também possuem a mesma origem, sendo, no caso da região Antártica, suas origens terrestres descartadas, assumindo que não há contribuição de plantas superiores na região. Portanto, são prioritariamente de origem marinha, derivados de algas

primnisiófitas (*Phaeocystis sp*) e cianobactérias, e sua presença indica contribuição desses organismos no ambiente (Martins, 2006).

Os esteróis C<sub>29</sub> são o estigmasterol (24-etil-colest-5,22(E)-dien-3β-ol), estigmastanol (24-etil-5α-colest-22(E)-en-3β-ol), sitosterol (24-etil-colest-5-en-3β-ol) e sitostanol (24-etil-5α-colestan-3β-ol). Embora comumente utilizados como indicadores de aporte terrígeno, Volkman (1999), sugere que esteróis C<sub>29</sub>, possam derivar de algumas espécies de diatomáceas em alguns ambientes marinhos, além de fontes mais específicas para cada composto.

Estigmasterol e estigmastanol, além das diatomáceas indicam principalmente matéria orgânica oriunda de outros organismos do fitoplâncton e algas primnisiófitas (*Phaeocystis sp*), sendo a segunda fonte comum com o sitosterol e sitostanol (Mudge et al., 1999; Martins, 2006). Esses dois compostos ainda apontam a contribuição de cianobactérias. sitostanol é também encontrado em sedimentos marinhos como produto da hidrogenação do sitosterol (Martins et al., 2007)

O dinosterol (4α,23,24-trimetil-5α-colest-22(E)-en-3β-ol) é único esterol C<sub>30</sub> deste trabalho, e é sintetizado principalmente por dinoflagelados, sendo um indicador bem específico desses organismos (Volkman, 1986). Estudos mais atuais, entretanto, apontam que diatomáceas também podem produzir esse composto (Volkman, 2006).

Na Figura 2 são mostradas estruturas químicas dos esteróis estudados neste estudo.

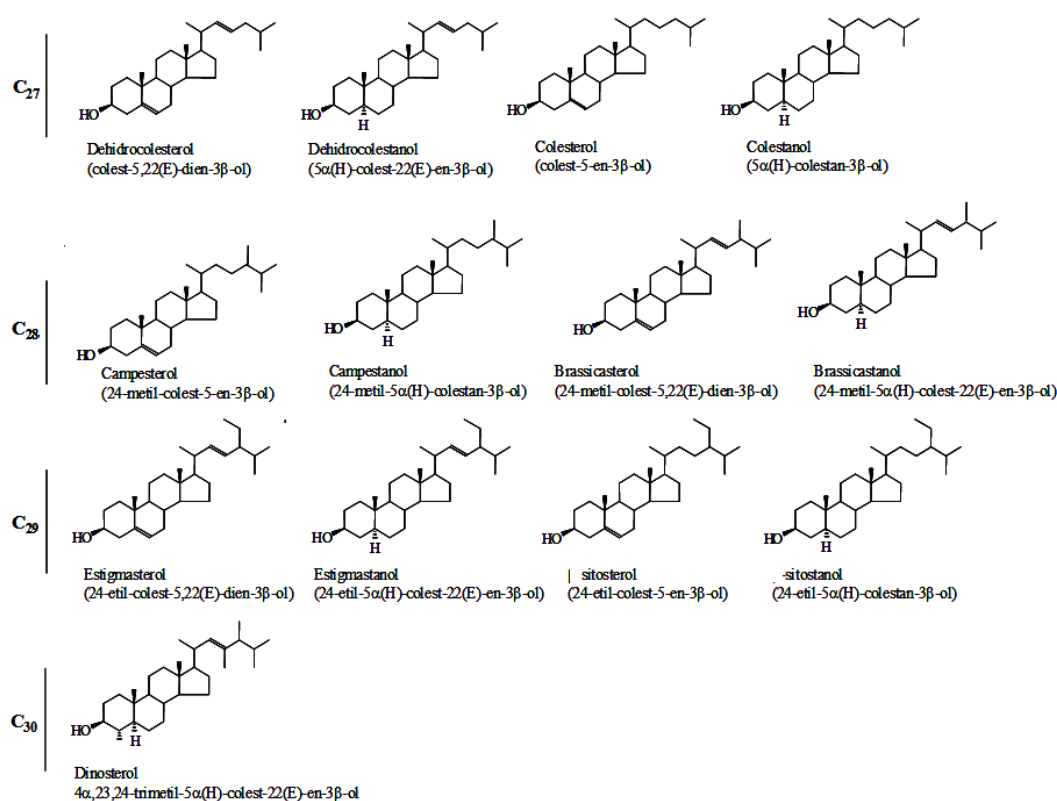


FIGURA 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS BIOGÊNICOS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA. FONTE: ADAPTADO DE MARTINS ET AL. (2007)

Devido à presença de insaturação, os esteróis parentais são passíveis de hidrogenação via processos diagenéticos ou pela ação bacteriana, durante a degradação da matéria orgânica, sendo indicadores de processos envolvendo a preservação e degradação da matéria orgânica sedimentar (Gagosian et al., 1980; Jeng & Huh, 2001).

### 1.3.2 Esteróis como Indicadores de Matéria Orgânica Fecal

Uma das formas de verificar a presença e o aporte de material fecal no ambiente marinho é através de estudos envolvendo esteróis fecais. A estrutura química básica desses esteróis está apresentada na Figura 3.

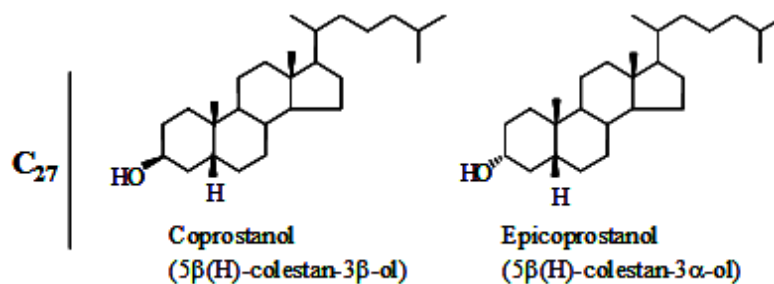


FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIS FECAIS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA. FONTE: ADAPTADO DE MARTINS ET AL. (2007)

O coprostanol (5β-colest-3β-ol) é um esteroide fecal cuja presença em sedimentos marinhos de regiões costeiras de zonas tropicais e temperadas do planeta está associada às fezes de animais superiores, em particular, ao homem, sendo citado como indicador químico de poluição fecal (Grimalti et al., 1990). Estudos mostram que a concentração de coprostanol decresce com a distância da costa e com o aumento da profundidade do sedimento, provavelmente devido ao decréscimo da entrada, diluição por água ou sedimento não contaminado e degradação (Elhmmali et al., 2000).

Apesar de geralmente aceita que a detecção de coprostanol em sedimentos seja um indicativo de entrada de esgoto, há evidências que sugerem que colesterol pode ser reduzido a colestanol e coprostanol em sedimentos, entretanto, essas taxas de transformação são geralmente lentas (Chan et. al., 1998). A proporção relativa de coprostanol comparada com colesterol é importante em determinar a fonte de coprostanol no sedimento (Elhmmali et al., 1997).

O epicoprostanol (5β-colest-3α-ol) também é um esteroide fecal, epímero do coprostanol, mas não está presente em concentrações significativas nas fezes humanas (Sherwin et al., 1993). Entretanto, pode ocorrer a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de esgotos (Mudge & Lintern, 1999). A presença de traços de epicoprostanol, desde que haja concentrações altas de coprostanol, sugere uma possível contaminação dos sedimentos por esgoto (Green & Nichols, 1995). Este composto, assim como o coprostanol, tem sua principal fonte no ambiente antártico através das fezes de animais marinhos, especialmente baleias (Venkatesan & Santiago, 1989).

A cetona coprostanona (5 $\beta$ -coleston-3 $\beta$ -ona) também está presente em fezes humanas, resultante da biotransformação do colesterol e seus intermediários. É produzida em menor quantidade que coprostanol, justamente por ser um produto intermediário da conversão do colesterol (produto metabólico) para coprostanol (principal produto de excreção), ocorrendo preferencialmente no trato intestinal de animais superiores, como o homem (Venkatesan & Santiago, 1989). Na região antártica, a coprostanona também pode ser derivada de focas, que representam sua principal fonte nessa região (Martins et al., 2002).

Segundo Green e Nichols (1995), há três fontes principais e identificadas de coprostanol e epicoprostanol no ambiente marinho Antártico: (i) fezes humanas, provenientes do esgoto gerado pelas estações de pesquisa; (ii) fezes de mamíferos marinhos; (iii) formação *in situ* em ambientes redutores (colesterol  $\rightarrow$  coprostanol), tais como águas anóxicas de fundo de *fjords*.

Uma fonte potencial de material de origem antrópica dentro da Enseada Martel é a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF). Mesmo tendo um sistema intermediário de tratamento de esgoto para os efluentes lançados pela estação (Martins, 2006), o material fecal alcança o ambiente. Outra fonte potencial seria os navios de turismo que atracam dentro da enseada, cujo destino e tratamento do esgoto são desconhecidos.

Porém, como citado anteriormente, existem também fontes naturais para esses compostos. Sendo assim, na região antártica, o estudo dos esteróis como traçadores químicos de poluição fecal apresenta uma particularidade, uma vez que aves, como as diferentes espécies de pingüins, e mamíferos superiores (exceto o homem), como focas e baleias contribuem com esteróis para o ambiente marinho através de suas fezes (Venkatesan & Santiago, 1989; Martins et al., 2002).

Esta contribuição pode ser verificada através do estudo de pontos controle, ou seja, áreas sem influência antropogênica onde foram encontrados estes esteróis. As fezes de pingüins, elefantes marinhos e algumas classes de baleias apresentam o colesterol como esterol mais excretado (> 90 %) (Venkatesan & Santiago, 1989; Green & Nichols 1995; Martins et al., 2002). Neste caso, diferentemente das regiões temperadas, a quantificação do

colesterol pode ser superestimada, o que inviabiliza o seu uso, em conjunto com o coprostanol, como indicador de poluição fecal.

Algumas espécies de baleias e focas podem contribuir com pequenas quantidades de coprostanol e epicoprostanol, entretanto, a contribuição desses animais pode ser considerada homogênea, uma vez que esses mamíferos estão em constante deslocamento ou concentrados em colônias, no caso das várias espécies de focas.

Apesar destas particularidades, o uso de relações numéricas envolvendo coprostanol e epicoprostanol entre si ou com outros esteróis e a cetona coprostanona, viabiliza o estudo da presença de esgoto no ambiente antártico, pois as faixas de valores tendem a distinguir as fontes de esteróis. Esta aplicabilidade pôde ser comprovada nos trabalhos sobre avaliação da poluição fecal na região da Estação Antártica Comandante Ferraz (Martins et al., 2002; 2005) e Estação Britânica Rothera (Hughes et al., 2004).

#### *1.4 Esteróis no Ambiente Marinho Antártico*

O interesse científico pelos ciclos geoquímicos vem aumentando de maneira significativa, principalmente em áreas não poluídas, porque nessas regiões a ciclagem da matéria orgânica está relacionada aos processos de origem biogênica, e não há interferência de aportes expressivos de origem antrópica (Laureillard et al., 1997).

O continente antártico ainda pode ser considerado como uma das poucas regiões do planeta a permanecer preservada da exaustiva exploração humana, já que se encontra distante das principais fontes introdutórias de poluição e degradação existentes.

Esta região apresenta características peculiares, como baixa temperatura anual, sazonalidade bem definida e ausência de plantas superiores. Estas características garantem um elevado grau de especificidade quanto às fontes naturais de lipídios (dos quais os esteróis constituem uma classe), desde a coluna d'água até os sedimentos, correspondendo a diferentes impressões digitais da produção primária em escalas variáveis de tempo geológico (Laureillard et al., 1997).

Em relação ao aporte de matéria orgânica do continente para o ambiente marinho antártico, temos uma peculiaridade. As diversas colônias de pingüins que existem neste continente são consideradas umas das principais fontes de nutrientes para o ecossistema marinho local. As áreas atualmente tomadas por colônias de pingüins e regiões vizinhas são caracterizadas por um solo rico em nitrogênio e fósforo. Solos de áreas que se constituíram em locais preferenciais de nidificação, mas que hoje estão abandonadas apresentam grandes concentrações de fósforo (Tatur, 2002).

O fluxo de nutrientes das pinguineiras para o ambiente marinho costeiro resulta no aumento de produtividade local, que apresenta um ciclo bem definido, já que na Antártica, os principais *blooms* de fitoplâncton ocorrem durante períodos de máxima intensidade luminosa, entre dezembro e fevereiro. Estes *blooms* contribuem com uma série de compostos orgânicos como ácidos graxos e esteróis, no qual são essenciais para o crescimento e reprodução dos componentes de altos níveis tróficos (Skeratt et al., 1995).

Embora estudos publicados, envolvendo os esteróis, tenham sido desenvolvidos na região da Baía do Almirantado (Martins et al., 2002, Martins et al., 2005) e em outras regiões do continente antártico (Green & Nichols, 1995; Hughes & Thompson, 2004), estes estiveram concentrados na análise de sedimentos superficiais, restrito a um número pequeno de compostos e tendo como objetivo principal, avaliar a introdução de material fecal proveniente das atividades humanas. Atualmente, pouco se sabe a respeito de aspectos geoquímicos relacionados à contribuição biogênica de esteróis e a conversão da matéria orgânica sedimentar em uma determinada escala de tempo.

Neste contexto, a determinação da distribuição de esteróis em colunas sedimentares corresponde a um estudo inédito, permitindo obter uma série de informações importantes para o entendimento das variações no aporte de matéria orgânica sedimentar, na elucidação de sua origem e nas evidências de suas transformações, auxiliando na compreensão de processos naturais e antrópicos atuantes na região no passado recente.



## **2. OBJETIVOS**

### *2.1 Objetivo Geral*

Estudar a distribuição espaço-temporal de esteróis marcadores geoquímicos como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da matéria orgânica em testemunhos de sedimento da Enseada Martel, Baía do Almirantado, Antártica.

### *2.2 Objetivos específicos*

- Determinar a concentração de diferentes esteróis, a fim de elucidar as principais fontes marinhas da matéria orgânica sedimentar, associando a variação dos níveis na coluna sedimentar com as características específicas de cada local (como proximidade com a EACF, área livre de influencia antrópica, características dos sedimentos);
- Verificar a introdução de esgotos na Enseada Martel através da concentração dos esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol) e razões específicas entre diferentes esteróis.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é a Enseada Martel, na Baía do Almirantado, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago Shetland do Sul, Península Antártica (Fig. 4).

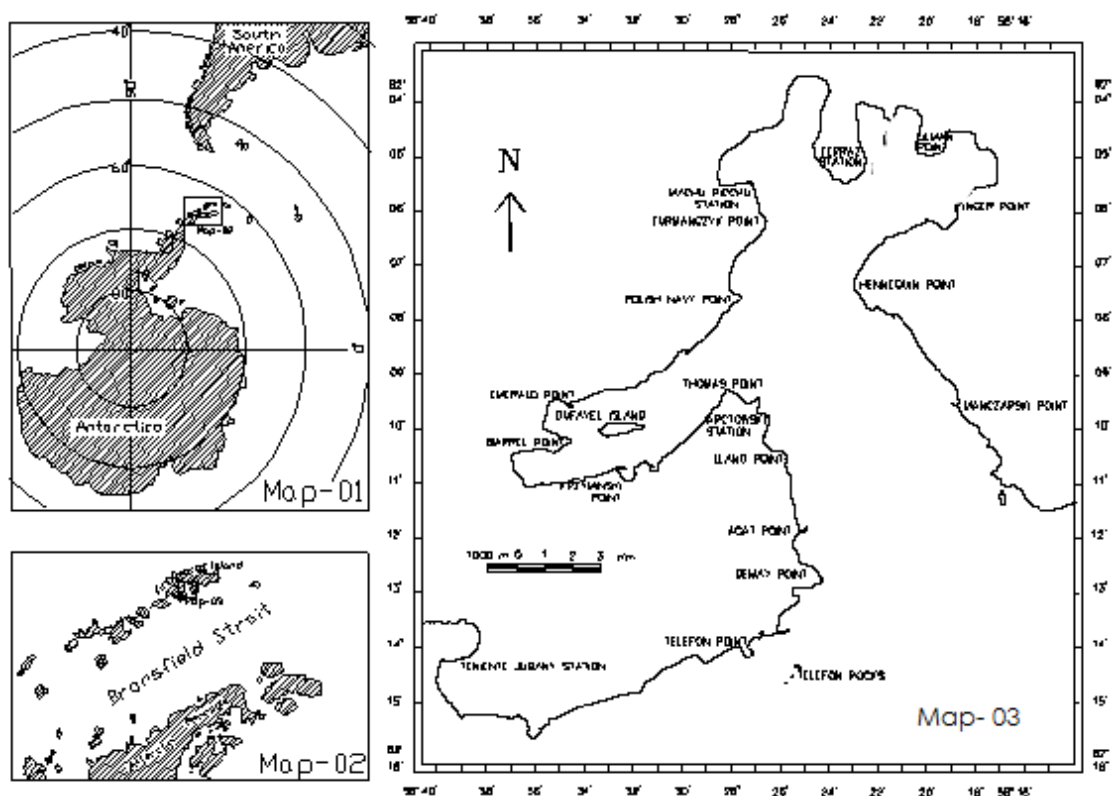


FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO NA ANTÁRTICA (MAP 01). ESTREITO DE BRANSFIELD (MAP 02). BAÍA DO ALMIRANTADO (MAP 03) (FONTE: ADAPTADO DE MONTONE ET AL., 2001 E MARTINS ET AL., 2002).

A Baía do Almirantado possui uma área de 131 km<sup>2</sup>, atinge profundidades de até 530 metros e apresenta uma linha de costa com muitas reentrâncias (Santos et al., 2007). O perfil de fundo é variável, alternando quedas e elevações progressivas. Esta diversidade topográfica é responsável pelo surgimento de várias áreas localizadas de ressurgências, caracterizadas por um aporte substancial de silicatos (Rakusa-Suszczewski, 1980). As praias a oeste, as quais são de fácil acesso por água, são áreas de especial importância para aves e mamíferos marinhos (Rakusa-Suszczewski, 1980).

Os ventos possuem média anual de  $5,9 \text{ m s}^{-1}$  (por volta de  $21 \text{ km h}^{-1}$ ), sendo maior durante o inverno. Entretanto, verifica-se a constante presença de rajadas, que podem variar de  $15$  a  $49 \text{ m s}^{-1}$ . Essas rajadas são um importante meio de transporte de material intemperizado, e o vento, ajuda a moldar as feições geológicas de áreas livres de gelo (Schaefer et al., 2004).

Os ventos, fortes e freqüentes, causam uma intensa mistura das águas superficiais. Estratificações térmicas raramente ocorrem, exceto em períodos de tempo calmo. A principal causa de circulação das águas e sua mistura com águas do Estreito de Bransfield são as marés. Essas, porém, são inconstantes na região, variando irregularmente a cada 5 a 14 horas (Rakusa-Suszczewski, 1980).

O clima da região é muito extremo e severo para permitir a presença de plantas superiores arbóreas, mas favorece a formação de líquens e musgos, associados à algas e outras formas primitivas de vida (Campbell & Claridge, 1988). Sendo assim, a vegetação é dominada quase que exclusivamente por líquens e briófitas, concentrados sobre grandes blocos de rocha que compõem os depósitos de morainas, e por musgos que se desenvolvem nos locais mais baixos e alagados (Gonçalves et al., 2008).

A formação de solos no continente Antártico está restrita a poucas áreas livres da cobertura de gelo, em elevadas cadeias montanhosas ou em faixas costeiras estreitas, e grande parte destes solos é afetado pela atividade de aves (Schaefer et al., 2004).

Os solos ornitogênicos, cuja formação resulta da interação entre o substrato mineral e a mineralização de materiais orgânicos com origem na avifauna (guano fresco, casca de ovos, penas e restos de animais) são de ampla ocorrência na Antártica Marítima, incluindo a Baía do Almirantado. Possuem altos valores de alumínio trocável e fósforo, pH mais baixo, menores teores de sódio e níveis variáveis de potássio, associados à deposição de guano e concentração por fluxo lateral (Simas et al., 2008).

Porém, na Baía de Almirantado, estão restritos a Enseada Ezcurra e regiões das costas leste e oeste na entrada da baía, onde colônias de aves estão estabelecidas em Llano Point, Thomas Point e Chabrier Rock. Entretanto, devido aos modelos de circulação da região, estas contribuições

são sistematicamente distribuídas ao longo da Baía do Almirantado. No estudo realizado por Schaefer et al. (2004), os resultados revelam que as áreas sob forte influência ornitogênica constituem os principais reservatórios de carbono nos ecossistemas terrestres na região.

O corpo d'água da baía mostra complexas condições hidrográficas, com correntes de maré sobrepostas, impulsionadas pelo vento (Pichlmaier et al., 2004). A hidrologia e hidrodinâmica na Baía do Almirantado são influenciadas pela troca de águas com o Estreito de Bransfield, localizado na porção sul da baía (Bromberg et al., 2000), pelo aporte de água doce do continente e por processos locais associados à *fjords* (Rakusa-Suszczewski, 1980).

A circulação no interior da baía é bastante fragmentada, entretanto regida basicamente pelas marés e trocas com as águas do Estreito de Bransfield. Observações na entrada da Baía do Almirantado, na costa sul da Ilha Rei George, indicaram a presença de uma corrente permanente fluindo nas direções nordeste e norte-nordeste. Através do Estreito de Bransfield, essas águas entram na Baía do Almirantado e se movem, então, em direção noroeste para a Enseada Ezcurra e retornam ao Estreito de Bransfield pelo lado leste da baía (Rakusa-Suszczewski, 1980).

As marés são irregulares, sendo que a direção do movimento das águas muda irregularmente em intervalos de 5 a 14 horas. As águas provenientes do Estreito de Bransfield entram pela Enseada Ezcurra ressurgindo à superfície ao encontrar elevações de fundo. Move-se na direção noroeste da Enseada Ezcurra, retornando ao Estreito de Bransfield pelo lado leste da baía (Rakusa-Suszczewski, 1995).

A água oriunda do degelo se enriquece com vários minerais ao passar pelos solos, sedimentos e fragmentos de rochas, e acaba por se tornar um importante fator na interface entre os ecossistemas terrestres e marinhos, quando ocorrem suas trocas (Schaefer et al., 2004).

Existem três grandes enseadas na Baía do Almirantado: Martel, Mackellar e Ezcurra e cada uma das delas abriga uma estação de pesquisa. As enseadas Mackellar e Martel constituem a parte norte da baía e a enseada Ezcurra a parte ocidental (Bromberg et al., 2000). Na Enseada Mackellar encontra-se a estação peruana Machu Picchu. A estação polonesa Henryk

Arctowski está localizada na Enseada Ezcurra. A Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), pertencente ao Brasil, localiza-se na Enseada Martel.

As atividades de pesquisa e turismo na Antártica produzem esgoto, que representam uma fonte de introdução bacteriológica, de substâncias químicas e matéria orgânica (Schaefer et al., 2004).

A estação brasileira é a única, na região onde está instalada (Ilha Rei George), que possui um sistema de esgoto constituído de fossas sépticas de câmaras em séries, instalada em 1995/96 para atender a demanda de 40 - 50 pessoas no período do verão. Neste sistema, os dejetos sólidos são decantados, o material graxo é retido e o efluente final passa por filtros antes de ser lançado à praia. O sistema de fossas sépticas e filtros anaeróbios é considerado um tratamento de esgoto intermediário entre o primário e o secundário e sua eficiência pode chegar a 90 % na remoção de coliformes fecais (Martins et. al., 2002).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Amostragem

A amostragem para este trabalho foi realizada durante as Operações Antártica XXIV (2006/07) e XXVI (2007/08).

Os pontos de amostragem foram escolhidos de acordo com algumas peculiaridades locais, que podem explicar possíveis variações na produtividade e no fluxo de matéria orgânica para o sedimento na escala de tempo estudada (Fig. 5).

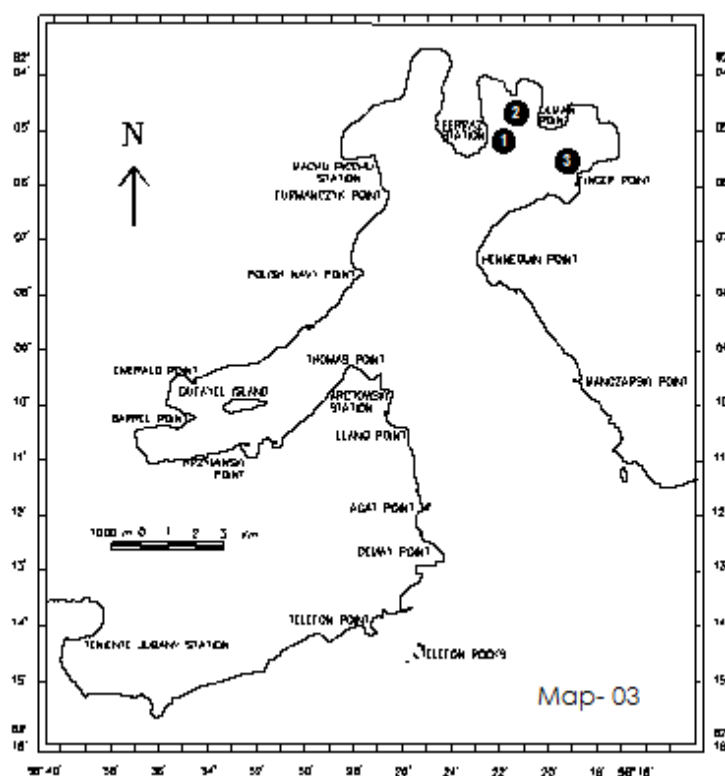


FIGURA 5 – PONTOS DE AMOSTRAGEM NA ENSEADA MARTEL.

1. Ferraz (FER) ( $62^{\circ}05,033'S$ ,  $058^{\circ}22,898'W$ ). Esse ponto está localizado a aproximadamente 400 m da saída de esgotos da EACF, e a coleta foi feita a 40 m de profundidade, onde nota-se o aparecimento de sedimentos finos, favorecendo o acúmulo de matéria orgânica.
2. Steinhouse (STH) ( $62^{\circ}04,310'S$ ,  $058^{\circ}22,104'W$ ). Martins et al. (2002) detectaram a presença de indicadores químicos de poluição fecal, sugerindo

que o esgoto descartado pela EACF poderia estar atingindo essa área. Esse local é utilizado para a atracação de navios. Em seu trabalho, Freitas (2008) encontrou altos valores de fósforo em Steinhouse, sugerindo que esse maior acúmulo pode ser atribuído à quantidade de sedimentos finos nesse ponto, que agregam com mais facilidade os compostos. A coleta foi feita a 30 metros de profundidade.

3. Botany Point (BTN) (62°05,831'S, 058°21,047'W). Na Enseada Martel é o ponto mais distante da EACF. A coleta foi feita a 30 metros de profundidade.

Espera-se verificar a introdução de esgotos e, conseqüentemente, uma variação no aporte de matéria orgânica natural e antrópica ao longo dos testemunhos Ferraz e Steinhouse, sendo que Botany Point refletiria um local onde apenas processos naturais estiveram atuando na escala de tempo estudada, ou seja, um ponto de referência dentro da Enseada Martel.

Os testemunhos foram obtidos a partir de um amostrador do tipo *box core*, o qual coletou pacotes sedimentares de até 30 cm de profundidade. Tubos de PVC, e alumínio, com 25 mm de diâmetro, foram introduzidos na caixa do amostrador, e o sedimento amostrado foi extrusado em seções de 1 cm, totalizando aproximadamente 50 amostras. Em seguida, as amostras foram transferidas para bandejas de alumínio e congeladas, assim permanecendo até o processamento inicial.

## 4.2 Método Analítico

### 4.2.1 Cuidados prévios

Foram tomados cuidados prévios antes e durante as análises, tais como:

- Alto grau de pureza de solventes (etanol, *n*-hexano e diclorometano – J.T. Baker<sup>®</sup>) e reagentes inorgânicos utilizados como adsorventes (alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Merck<sup>®</sup>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – J.T. Baker<sup>®</sup>));
- Calcinação (em mufla por 4 horas a 450°C) e armazenamento adequado (em dessecador sob vácuo) dos reagentes até o uso;
- A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizada nas colunas cromatográficas foi antes desativada com 5% de água deionizada a qual foi extraída 5 vezes com *n*-hexano;

- Para eliminação de possíveis interferências causadas por enxofre foram utilizados fios de cobre, que foram emersos por alguns minutos em solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ ), enxaguados com água destilada e, por fim, emersos em etanol;
- Limpeza da vidraria: toda vidraria utilizada nas extrações foi devidamente lavada antes de sua utilização, ficando emersa por aproximadamente 12 horas em solução contendo detergente alcalino (Extran<sup>®</sup> Merck) e, após seco, o material era então calcinado a  $450^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

#### 4.2.2 Pré-processamento das amostras

As amostras previamente seccionadas foram liofilizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP. As mesmas foram maceradas utilizando almofariz e pistilo, sendo mantidas em frascos de vidros limpos e devidamente identificados, até o momento das análises em laboratório.

#### 4.2.3 Procedimento analítico

O método analítico utilizado para a análise de esteróis em sedimentos está descrito em Kawakami & Montone (2002).

Para a análise de cada amostra, partiu-se de 20,0000 g de sedimento seco extraído em Soxhlet com 75 mL de etanol (Álcool Etílico Desnaturalizado 40B, com 0,1% de água) e cobre. Para cada frasco de extração, foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  de  $5\alpha$ -colestano, utilizado como padrão *surrogate*. Após 8 horas de extração, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, sendo submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol destilado, recolhendo-se uma única fração. O extrato resultante foi concentrado a aproximadamente 2 mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido foi transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a secura, para reação de derivatização.

A derivatização ocorreu durante 90 minutos à temperatura aproximada de  $70^{\circ}\text{C}$  em banho-maria, adicionando-se 40  $\mu\text{L}$  do reagente N,O-bis (trimetil-



silil-trifluor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante foi dissolvido em cerca de 0,5 mL de n-hexano, sendo transferido para ampolas de 1 mL, para posteriormente ser concluída a análise no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP.

Devido à baixa volatilidade e elevada massa molecular destes compostos, este processo de derivação se faz necessário, sendo possível assim, sua resolução por cromatografia gasosa (Lourenço, 2003). Esta reação consiste na conversão dos esteróis a ésteres trimetil-silícicos através da substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) da posição 3 dos esteróis do grupo trimetil-silícico (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) do reagente utilizado.

#### 4.2.4 Análise cromatográfica

A mistura dos esteróis na forma de derivados trimetil-silícicos foi resolvida através da injeção de 2 µL da amostra em um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5), com dimensões de 30,0 m x 250 µm x 0,25 µm d.i

A identificação dos compostos foi realizada através de soluções de padrões externos, que continha a maioria dos esteróis de interesse (coprostanol, epicoprostanol, coprostanona, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol, com concentração de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; e 30,0 ng µL<sup>-1</sup>), previamente derivadas e injetadas, constituindo a curva de calibração. Para tal, os picos dos compostos foram integrados através do programa HP Chemstation (3365), determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão *surrogate*, sendo os tempos de retenção dos padrões externos coincidentes com o verificado nas amostras, e considerados como sendo dos mesmos compostos.

Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão *surrogate* adicionado em cada amostra no início de cada extração (Martins, 2001).

A confirmação daqueles compostos que não se dispõe de padrões (como é os esteróis insaturados dehidrocolesterol, brassicasterol, dinosterol e das moléculas saturadas: dehidrocolestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol) foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

Aliado a esta técnica de identificação, assume-se que por serem quimicamente semelhantes é possível prever que o comportamento destes compostos ao longo de todo procedimento analítico seja semelhante ao respectivo esteroide avaliado, possibilitando quantificá-los (Martins, 2006).

As condições de operacionais no momento da injeção das amostras são apresentadas na Figura 6, assim como o programa de aquecimento.

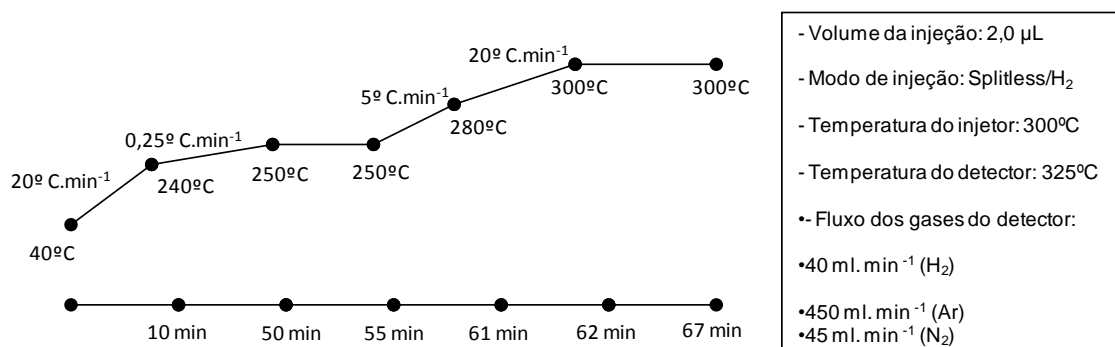


FIGURA 6 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS NO GC-FID.

As amostras de Ferraz não foram processadas e extraídas no desenvolvimento deste trabalho, sendo feita apenas a sua quantificação. Porém, o método analítico empregado seguiu as mesmas diretrizes aqui apresentadas.

#### 4.2.5 Avaliação do Método Analítico

O método analítico empregado foi avaliado segundo os seguintes critérios de controle de qualidade:

a) Recuperação do padrão *surrogate*: é uma forma de controle na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento analítico. Ela

relaciona a quantidade de padrão *surrogate* adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo (IUPAC, 2001).

Os valores aceitáveis que norteiam esta avaliação devem ficar dentro de uma ampla faixa (variável de 40 a 150% segundo QIAN & JACKSON (1997)), devido ao comportamento particular que cada composto apresenta ao longo de todo processo laboratorial.

b) Recuperação de padrões externos: o objetivo da avaliação da recuperação em função da adição de padrões externos é verificar o comportamento dos compostos que se pretende analisar nas matrizes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e sedimento), durante o processo de extração, *clean-up* e cromatografia.

A diferença entre a concentração dos compostos no branco adicionado e o valor do respectivo branco de extração, e a diferença entre o valor de concentração dos compostos da amostra adicionada e o sedimento (sem adição de padrões externos – amostra real) deve corresponder à quantidade de padrões externos, adicionada no início do processo (IUPAC, 2001).

c) Branco de extração: A cada 10 amostras extraídas, foi feita a extração de um branco, constituído apenas pelo adsorvente sulfato de sódio, para a verificação de interferência dos reagentes.

Na recuperação do padrão *surrogate*, as 41 amostras de sedimento analisadas de BTN e STH (incluindo o sedimento adicionado) apresentaram apenas 4,9% de seus valores acima do determinado ( $> 150\%$ ), e nenhum abaixo ( $< 40\%$ ), apresentando valor médio de  $92,7 \pm 14,0\%$ . Em FER, das 11 amostras (não incluindo sedimento adicionado) tiveram 36,4% acima e 9,1% abaixo dos valores estabelecidos, com média de  $67,9 \pm 33,0\%$ . Na recuperação dos brancos de extração (incluindo branco adicionado), do total de 6 amostras analisadas, nenhuma esteve fora da faixa de valores considerada aceitável, sendo a média dessas igual a  $83,2 \pm 13,0\%$ .

Os gráficos com as faixas de valores aceitáveis para a recuperação dos padrões externos são apresentados nas Figuras 7 e 8 (sedimentos).

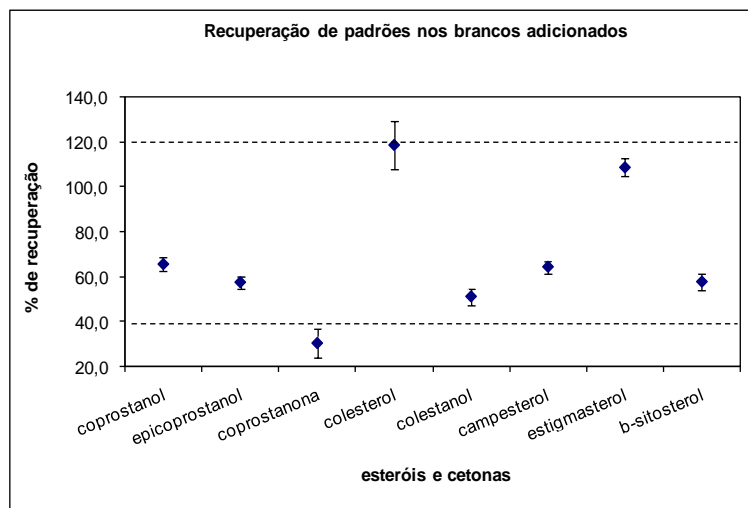


FIGURA 7 – GRÁFICO DA RECUPERAÇÃO DE PADRÕES EXTERNOS NOS BRANCOS ADICIONADOS.

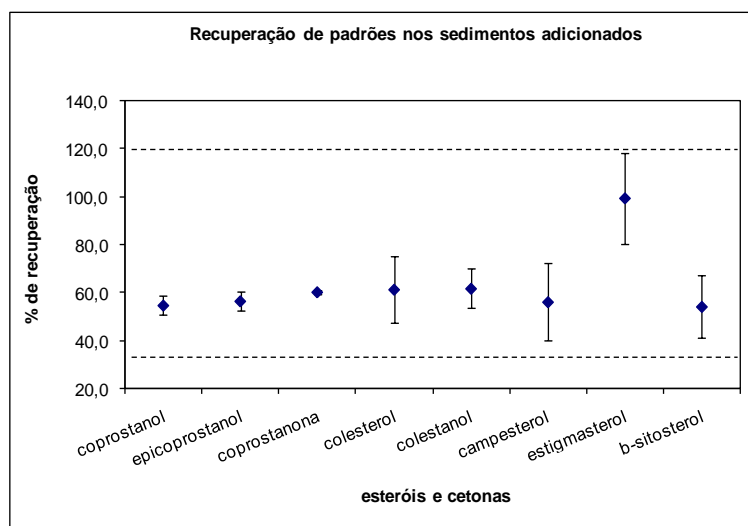


FIGURA 8 – GRÁFICO DA RECUPERAÇÃO DE PADRÕES EXTERNOS NOS SEDIMENTOS ADICIONADOS.

Na recuperação dos padrões externos foram analisados dois brancos adicionados e dois sedimentos adicionados. Dentre os brancos, a recuperação dos compostos variou entre 30,4 e 118,9 %, enquanto que para os sedimentos, variou entre 54,2 e 99,1%, sendo que a maioria dos compostos avaliados teve sua recuperação dentro da faixa de valores estabelecida, de 40 a 120%, atribuindo confiabilidade aos resultados obtidos.

Em relação aos brancos de extração, foram extraídos 6 amostras, identificadas como 28/01, 04/02, 19/03, 25/03, 14/04 e branco Ferraz. Nos brancos 28/01 e 04/02, foi identificado apenas o dehidrocolesterol (0,08 e 0,07

$\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Colesterol foi detectado apenas no branco 19/03 ( $0,14 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) enquanto brassicasterol apareceu no branco 14/04 ( $0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Estes valores foram descontados das amostras as quais os brancos estão relacionadas.

Abaixo, na Figura 9, está representado um cromatograma de um branco de extração e na figura 10 um cromatograma da curva de calibração.

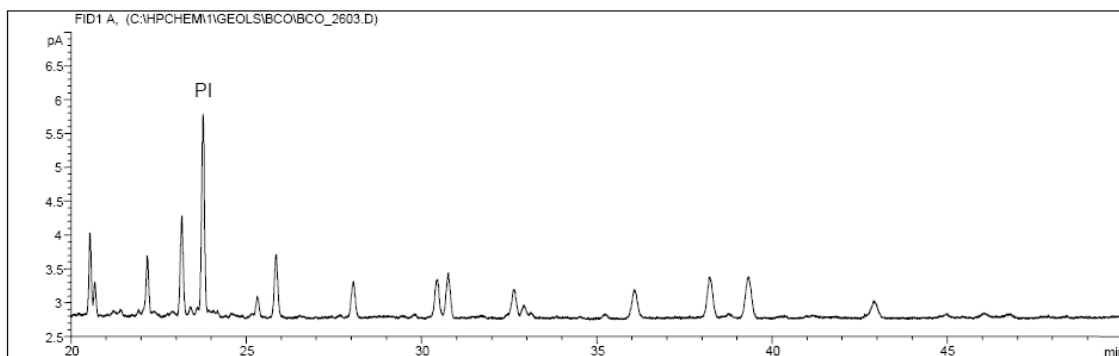


FIGURA 9 – CROMATOGRAMA DO BRANCO DE EXTRAÇÃO 26/03.

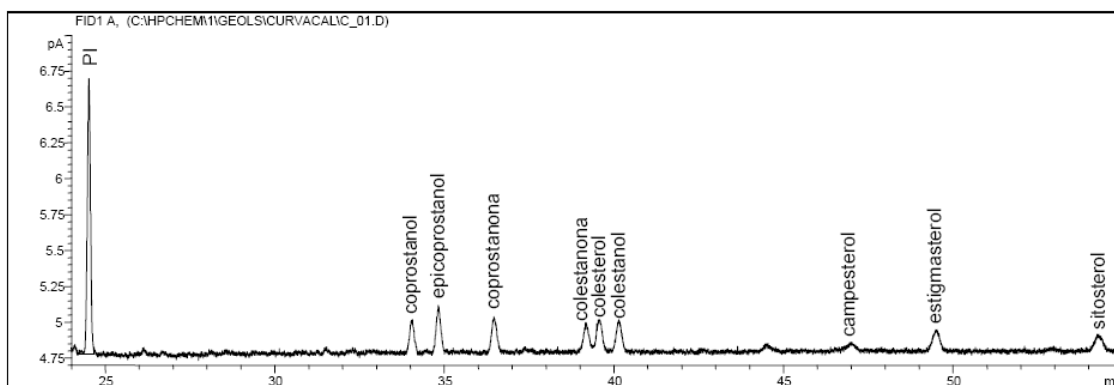


FIGURA 10 – CROMATOGRAMA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Fontes de Matéria Orgânica

Neste trabalho foram identificados 13 esteróis provenientes de matéria orgânica natural, com número de carbono na cadeia variando entre 27 e 30. As fontes da cada esterol estão exemplificadas na Tabela 1.

TABELA 1 – NÚMERO DE CARBONOS PRESENTES NAS CADEIAS DE CADA ESTEROL, NOME USUAL DOS COMPOSTOS E SUAS PRINCIPAIS FONTES (VENKATESAN ET AL., 1986; VOLKMAN, 1986; MARTINS ET AL., 2002; MARTINS ET AL., 2005).

Número de Carbono	Nome Usual e Abreviações dos Esteróis	Origem
<b>C<sub>27</sub></b>	<i>Dehidrocolesterol</i> (27 $\Delta^{5,22E}$ )	Fito e zooplâncton
	<i>Dehidrocolestanol</i> (27 $\Delta^{22E}$ )	Diagênese, fito e zooplâncton
	<i>Colesterol</i> (27 $\Delta^5$ )	Fito e zooplâncton, mamíferos e aves
	<i>Coolestanol</i> (27 $\Delta^0$ )	Diagênese, fito e zooplâncton
<b>C<sub>28</sub></b>	<i>Brassicasterol</i> (28 $\Delta^{5,22E}$ )	Diatomáceas e cianobactérias
	<i>Brassicastanol</i> (28 $\Delta^{22E}$ )	Diagênese, diatomáceas e cianobactérias
		Cianobactérias e algas primnisiófitas
	<i>Campesterol</i> (28 $\Delta^5$ )	Diagênese, cianobactérias e algas primnisiófitas
	<i>Campestanol</i> (28 $\Delta^0$ )	Diagênese, diatomáceas, cianobactérias e algas primnisiófitas
<b>C<sub>29</sub></b>	<i>Estigmasterol</i> (29 $\Delta^{5,22E}$ )	Fitoplâncton e algas primnisiófitas
	<i>Estigmastanol</i> (29 $\Delta^{22E}$ )	Diagênese, fitoplâncton e algas primnisiófitas
	<i>Sitosterol</i> (29 $\Delta^5$ )	Diatomáceas, cianobactérias e primnisiófitas
	<i>Sitostanol</i> (29 $\Delta^0$ )	Diagênese, diatomáceas, cianobactérias e algas primnisiófitas
<b>C<sub>30</sub></b>	<i>Dinosterol</i> (30 $\Delta^{22E}$ )	Dinoflagelados

Em relação à contribuição biogênica de esteróis, a avaliação das fontes de matéria orgânica e comparação entre a produtividade de cada local é feita através dos valores absolutos de concentração de esteróis específicos (Volkman, 1986).

Nos perfis amostrados as concentrações totais mais elevadas foram observadas em Steinhouse e as mais baixas em Botany Point.

As concentrações obtidas em BTN para cada composto ao longo do testemunho são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM  $\mu\text{g. g}^{-1}$ ) AO LONGO DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT.

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>Dehidrocolesterol</b> ( $27\Delta^{5,22E}$ )	1,07	0,65	0,64	0,48	0,33	0,50	0,39	0,43	0,37	0,07	0,22	0,22	0,14	0,26	0,40	0,34	0,24	0,29	0,33	0,27
<b>Dehidrocoletanol</b> ( $27\Delta^{22E}$ )	0,42	0,22	0,18	0,13	0,08	0,09	0,11	0,06	0,06	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,07	0,03	0,01	0,03	0,05	0,01
<b>Colesterol</b> ( $27\Delta^5$ )	2,24	1,39	1,22	1,03	0,79	0,86	1,07	0,56	0,54	0,02	0,35	0,13	0,21	0,37	0,94	0,80	0,34	0,37	0,18	0,28
<b>Coletanol</b> ( $27\Delta^0$ )	1,32	0,89	0,80	0,49	0,33	0,41	0,45	0,26	0,28	0,01	0,12	0,04	0,10	0,16	0,33	0,20	0,16	0,16	0,06	0,11
<b>Brassicasterol*</b> ( $28\Delta^{5,22E}$ )	1,86	1,28	0,88	0,49	0,30	0,37	0,24	0,14	0,13	0,01	0,09	0,00	0,08	0,11	0,12	0,10	0,07	0,07	0,04	0,04
<b>Brassicastanol</b> ( $28\Delta^{22E}$ )	0,97	0,77	0,62	0,34	0,23	0,27	0,25	0,14	0,14	0,01	0,08	0,00	0,06	0,11	0,13	0,16	0,08	0,10	0,03	0,08
<b>Campesterol</b> ( $28\Delta^5$ )	4,26	2,58	1,63	0,93	0,46	0,53	0,92	0,34	0,35	0,02	0,16	0,03	0,12	0,31	0,49	0,27	0,14	0,15	0,08	0,08
<b>Campestanol</b> ( $28\Delta^0$ )	3,61	2,32	0,52	0,39	0,10	0,25	0,31	0,18	0,15	0,01	0,07	0,03	0,05	0,09	0,21	0,16	0,12	0,11	0,08	0,13
<b>Estigmasterol</b> ( $29\Delta^{5,22E}$ )	0,97	0,61	0,62	0,33	0,25	0,31	0,45	0,34	0,34	0,03	0,17	0,01	0,13	0,22	0,38	0,30	0,22	0,24	0,14	0,20
<b>Estigmastanol</b> ( $29\Delta^{22E}$ )	1,19	0,58	0,37	0,18	0,13	0,16	0,24	0,15	0,15	0,01	0,07	0,05	0,06	0,11	0,16	0,11	0,07	0,08	0,13	0,08
<b>Sitosterol</b> ( $29\Delta^5$ )	2,39	1,30	1,02	0,65	0,47	0,58	0,87	0,35	0,34	0,02	0,23	0,01	0,13	0,24	0,58	0,36	0,22	0,31	0,11	0,17
<b>Sitostanol</b> ( $29\Delta^0$ )	1,15	0,72	0,59	0,38	0,22	0,33	0,40	0,26	0,27	0,01	0,12	0,01	0,11	0,16	0,30	0,22	0,16	0,23	0,08	0,16
<b>Dinosterol</b> ( $30\Delta^{22E}$ )	0,90	1,09	0,76	0,38	0,32	0,37	0,28	0,22	0,21	0,01	0,09	0,00	0,04	0,10	0,18	0,10	0,07	0,13	0,04	0,09
<b>Esteróis Totais</b>	<b>22,3</b>	<b>14,4</b>	<b>9,85</b>	<b>6,20</b>	<b>4,00</b>	<b>5,03</b>	<b>5,98</b>	<b>3,42</b>	<b>3,32</b>	<b>0,23</b>	<b>1,80</b>	<b>0,52</b>	<b>1,23</b>	<b>2,26</b>	<b>4,31</b>	<b>3,14</b>	<b>1,89</b>	<b>2,25</b>	<b>1,35</b>	<b>1,69</b>

\*Isômero  $24\beta$  pode estar coeluído pelo isômero  $24\alpha$ .



Campesterol foi um dos esteróis predominantes no testemunho BTN, resultado de uma grande contribuição de cianobactérias e primnisiófitas (Volkman, 1986). Jeng et al. (1997) também encontrou o campesterol como esterol predominante em seu estudo, entretanto nesse caso, a origem deste composto era terrestre, oriundo de plantas superiores, diferente do presente trabalho, uma vez que na região Antártica a ocorrência de plantas superiores pode ser descartada.

Considerando que os valores de concentração do campesterol e do colesterol nesse testemunho foram relativamente iguais em escala de grandeza, ambos compostos podem ser considerados como os mais abundantes na região. Outros três compostos que tiveram contribuições relativamente mais elevadas foram o sitosterol, campestanol e dehidrocolesterol, e reforçam a predominância de cianobactérias e primnisiófitas, além de fito e zooplâncton. Entretanto, em relação à contribuição de esteróis por cianobactérias existem algumas divergências, segundo Volkman et al. (2008), a evidência de que esses organismos contribuem com esteróis pode ser equivocada.

Brassicasterol e estigmasterol apresentaram concentrações muito próximas, porém inferiores aquelas obtidas para os demais esteróis analisados. Estes resultados indicam que há uma contribuição importante de diatomáceas e algas/bactérias nessa região. Oliveira et al. (2009) identificou 42 espécies de algas em toda a Baía do Almirantado, sendo os principais gêneros identificados foram Rhodophyta, com 21 espécies; Phaeophyceae, com 14 espécies e Chlorophyta, com 7 espécies.

Dinosterol, embora em menor concentração relativa, também foi detectado e sugere que dinoflagelados estejam contribuindo com o aporte de matéria orgânica para essa área (Volkman, 1986).

As concentrações obtidas em FER para cada composto ao longo do testemunho são apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) AO LONGO DO TESTEMUNHO DE FERRAZ.

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-13
<b>Dehidrocolesterol</b> ( $27\Delta^{5,22E}$ )	0,19	0,74	1,34	0,53	0,22	0,18	0,17	0,53	0,10	0,05	0,06
<b>Dehidrocolestanol</b> ( $27\Delta^{22E}$ )	0,19	0,19	0,20	0,12	0,08	0,05	0,08	0,08	0,07	0,06	0,07
<b>Colesterol</b> ( $27\Delta^5$ )	0,37	1,60	1,80	0,14	0,76	0,30	0,97	3,97	0,63	0,59	0,59
<b>Colestanol</b> ( $27\Delta^0$ )	0,22	0,32	0,40	0,18	0,10	0,05	0,09	0,08	0,07	0,06	0,08
<b>Brassicasterol*</b> ( $28\Delta^{5,22E}$ )	0,38	1,22	0,35	0,20	0,28	0,09	0,07	0,09	0,10	0,06	0,06
<b>Brassicastanol</b> ( $28\Delta^{22E}$ )	0,12	1,20	1,14	0,32	0,34	0,13	0,41	0,53	0,33	0,24	0,29
<b>Campesterol</b> ( $28\Delta^5$ )	0,13	0,44	0,50	1,31	1,83	1,70	1,68	1,75	1,35	0,58	0,65
<b>Campestanol</b> ( $28\Delta^0$ )	0,17	0,34	0,48	0,19	0,20	0,13	0,22	0,18	0,13	0,14	0,14
<b>Estigmasterol</b> ( $29\Delta^{5,22E}$ )	0,13	0,60	0,39	0,22	0,15	0,08	0,11	0,09	0,10	0,08	0,08
<b>Estigmastanol</b> ( $29\Delta^{22E}$ )	0,36	0,40	0,29	0,09	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>Sitosterol</b> ( $29\Delta^5$ )	0,18	1,49	0,68	0,80	0,24	0,18	0,16	0,18	0,21	0,15	0,14
<b>Sitostanol</b> ( $29\Delta^0$ )	0,09	0,46	0,34	0,21	0,16	0,13	0,08	0,12	0,09	0,09	0,08
<b>Dinosterol</b> ( $30\Delta^{22E}$ )	0,07	0,86	0,51	0,26	0,36	0,18	0,16	0,19	0,14	0,09	0,10
<b>Esteróis Totais</b>	<b>2,59</b>	<b>9,85</b>	<b>8,41</b>	<b>4,54</b>	<b>4,76</b>	<b>3,21</b>	<b>4,20</b>	<b>7,80</b>	<b>3,34</b>	<b>2,20</b>	<b>2,37</b>

\*Isômero  $24\beta$  pode estar coeluído pelo isômero  $24\alpha$ .

Colesterol foi o composto mais abundante no testemunho de Ferraz, também verificado por Martins et al. (2005). O fluxo intenso de nutrientes nesse local, devido à proximidade com a EACF, pode acabar refletindo em uma maior concentração de colesterol.

Assim como em Botany Point, as concentrações do campesterol e do colesterol foram mais elevadas em relação aos demais esteróis, podendo-se considerar que tanto cianobactérias e primnisiófitas, quanto fito e zooplâncton são as principais fontes predominantes de matéria orgânica marinha na área (Volkman, 1986). Embora em concentração mais baixa, cerca de duas vezes menos abundantes, brassicastanol, acompanhado do sitosterol e de deidrocolesterol, também foram encontrados em concentrações significativas. Vale destacar que de mesmo modo que em Botany Point, todos os esteróis estiveram presentes em níveis quantificáveis.

A Tabela 4 apresenta as concentrações encontradas ao longo do testemunho de STH.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS (EM  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) AO LONGO DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE.

Profundidade (cm)	1-2	2-3	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>Dehidrocolesterol</b> ( $27\Delta^{5,22E}$ )	0,70	0,90	0,46	0,13	0,22	0,16	0,24	0,24	0,34	0,47	0,30	0,28	0,31	0,30	0,29	0,39	0,43	0,39
<b>Dehidrocoletanol</b> ( $27\Delta^{22E}$ )	0,34	0,31	0,34	0,05	0,08	0,15	0,11	0,13	0,16	0,13	0,11	0,12	0,14	0,12	0,09	0,10	0,05	0,03
<b>Colesterol</b> ( $27\Delta^5$ )	1,93	4,12	2,97	2,98	2,12	1,06	1,21	1,04	1,28	1,06	0,95	1,02	1,13	1,01	1,38	1,19	0,73	0,67
<b>Colestanol</b> ( $27\Delta^0$ )	1,18	2,93	1,60	1,95	0,96	0,85	1,07	0,72	0,87	0,68	0,62	0,62	0,69	0,54	0,60	0,45	0,27	0,24
<b>Brassicasterol*</b> ( $28\Delta^{5,22E}$ )	0,32	0,57	0,11	0,21	0,13	0,14	0,21	0,20	0,20	0,21	0,23	0,24	0,28	0,25	0,27	0,23	0,11	0,36
<b>Brassicastanol</b> ( $28\Delta^{22E}$ )	0,28	0,36	0,05	0,14	0,03	0,02	0,05	0,06	0,06	0,04	0,24	0,19	0,20	0,18	0,16	0,19	0,11	0,08
<b>Campesterol</b> ( $28\Delta^5$ )	0,17	0,19	0,12	0,15	0,16	0,15	0,25	0,30	0,31	0,42	0,49	0,53	0,63	0,61	0,57	0,54	0,33	0,23
<b>Campestanol</b> ( $28\Delta^0$ )	0,21	0,17	0,11	0,14	0,10	0,14	0,12	0,17	0,14	0,12	0,13	0,10	0,13	0,09	0,12	0,14	0,08	0,06
<b>Estigmasterol</b> ( $29\Delta^{5,22E}$ )	0,27	0,32	0,19	0,25	0,09	0,07	0,17	0,14	0,12	0,10	0,20	0,11	0,33	0,26	0,23	0,23	0,18	0,28
<b>Estigmastanol</b> ( $29\Delta^{22E}$ )	0,12	0,10	0,09	0,06	0,18	0,17	0,35	0,26	0,31	0,27	0,35	0,32	0,17	0,12	0,09	0,09	0,03	0,04
<b>Sitosterol</b> ( $29\Delta^5$ )	0,85	1,08	0,52	0,66	0,43	0,35	0,45	0,46	0,50	0,42	0,43	0,48	0,47	0,41	0,37	0,37	0,27	0,29
<b>Sitostanol</b> ( $29\Delta^0$ )	0,26	0,37	0,16	0,20	0,16	0,15	0,21	0,24	0,27	0,23	0,26	0,26	0,24	0,23	0,19	0,21	0,16	0,15
<b>Dinosterol</b> ( $30\Delta^{22E}$ )	0,27	0,23	0,39	0,26	0,24	0,23	0,31	0,29	0,35	0,38	0,29	0,34	0,38	0,34	0,25	0,23	0,12	0,07
<b>Esteróis Totais</b>	<b>6,90</b>	<b>11,65</b>	<b>7,11</b>	<b>7,17</b>	<b>4,90</b>	<b>3,63</b>	<b>4,74</b>	<b>4,24</b>	<b>4,89</b>	<b>4,54</b>	<b>4,59</b>	<b>4,60</b>	<b>5,09</b>	<b>4,45</b>	<b>4,62</b>	<b>4,34</b>	<b>2,86</b>	<b>2,87</b>

\*Isômero 24 $\beta$  pode estar coeluído pelo isômero 24 $\alpha$ .

Em Steinhouse, o colesterol foi o composto mais abundante, com concentração até seis vezes maiores que a maioria dos demais compostos, indicando grande contribuição de zooplâncton ou de animais superiores, como focas e pingüins (Venkatesan & Santiago, 1989; Green & Nichols, 1995; Martins et. al., 2002). Essa elevada concentração do colesterol pode estar associada à ocorrência de sedimentos mais finos na área em comparação com outros pontos estudados, uma vez que os esteróis aparentemente associam-se mais facilmente a sedimentos finos (Martins et al., 2002), além de indicar uma área onde maior deposição de materiais. sitosterol, dehidrocolesterol e campesterol também apresentaram concentrações mais elevadas, sugerindo aporte de matéria orgânica com origem em diatomáceas, cianobactérias, algas primnisiófitas e fito e zooplâncton (Volkman, 1986; Hudson et al., 2001).

Embora a concentração de alguns compostos tenha se mostrado relativamente menor que de outros, todos os esteróis analisados apresentaram níveis quantificáveis ( $> 0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), sugerindo que na região existem diversas fontes contribuindo significativamente com o aporte de matéria orgânica (Shanchun et al., 1994). Essa diversidade de estruturas e, portanto de esteróis, é típica de ambientes marinhos (Volkman, 1986).

Em qualquer ambiente sedimentar, existe múltiplas fontes potenciais de matéria orgânica, como fito e zooplâncton, macroalgas, plantas vasculares, leveduras, fungos, protozoários, plantas inferiores, fauna bêntica, bactérias, entre outras. Este material pode ser produzido *in situ* ou ser trazido de áreas distantes por correntes ou aporte atmosférico (Volkman, 1986).

Esteróis podem ser encontrados associados com material particulado em suspensão, sendo absorvidos às partículas finas, e transportados para locais distantes da fonte, onde ocorram os processos de sedimentação (Martins et. al., 2007).

A variedade de esteróis identificados é consequência das diferentes origens da matéria orgânica e o resultado da riqueza de espécies de organismos marinhos (Sangiorgi et al., 2005). Essa variedade de estruturas pode ser atribuída às modificações causadas durante a síntese dos organismos, alterando a posição da insaturação e alquilação, bem como a configuração do tamanho da cadeia (Vilinski et al., 2008). Algumas estruturas

ocorrem amplamente, como o caso do colesterol, enquanto outras aparecem restritas a organismos específicos, como o dinosterol (Volkman, 2005).

A alta concentração do colesterol indica que além das fontes marinhas deste composto (pelotas fecais de zooplâncton (Volkman, 1986)), há também um aporte significativo de fezes de focas e pingüins que habitam no local (Venkatesan & Santiago, 1989; Green & Nichols, 1995; Martins et al., 2002).

Nos três testemunhos estudados, os valores de concentração dos esteróis saturados foram menores que dos esteróis parentais (com exceção apenas do brassicastanol, em Ferraz). Como os compostos saturados são formados como resultado de processos pós-deposição e a taxa de conversão entre os esteróis têm sido usada para indicar transformações diagenéticas, isso sugere que a taxa de hidrogenação bacteriana pode ser baixa, assim como a velocidade dos processos diagenéticos (Mudge & Seguel, 1999).

Uma vez que a taxa de conversão desses compostos nos sedimentos parece ser controlada por uma série de fatores ambientais como atividade microbiológica e potencial redox e as contribuições autóctones de matéria orgânica marinha (Colombo et al., 1997), pode-se supor que a baixa atividade bacteriana aliada aos sedimentos com características físico-químicas e desfavoráveis a preservação e transformação diagenética dos esteróis contribuem para uma baixa concentração dos esteróis saturados em relação aos parentais.

Para facilitar a visualização da distribuição vertical de cada um dos esteróis estudados, perfis das concentrações individuais dos compostos foram plotados. A Figura 10 mostra os perfis verticais dos esteróis no testemunho Botany Point.

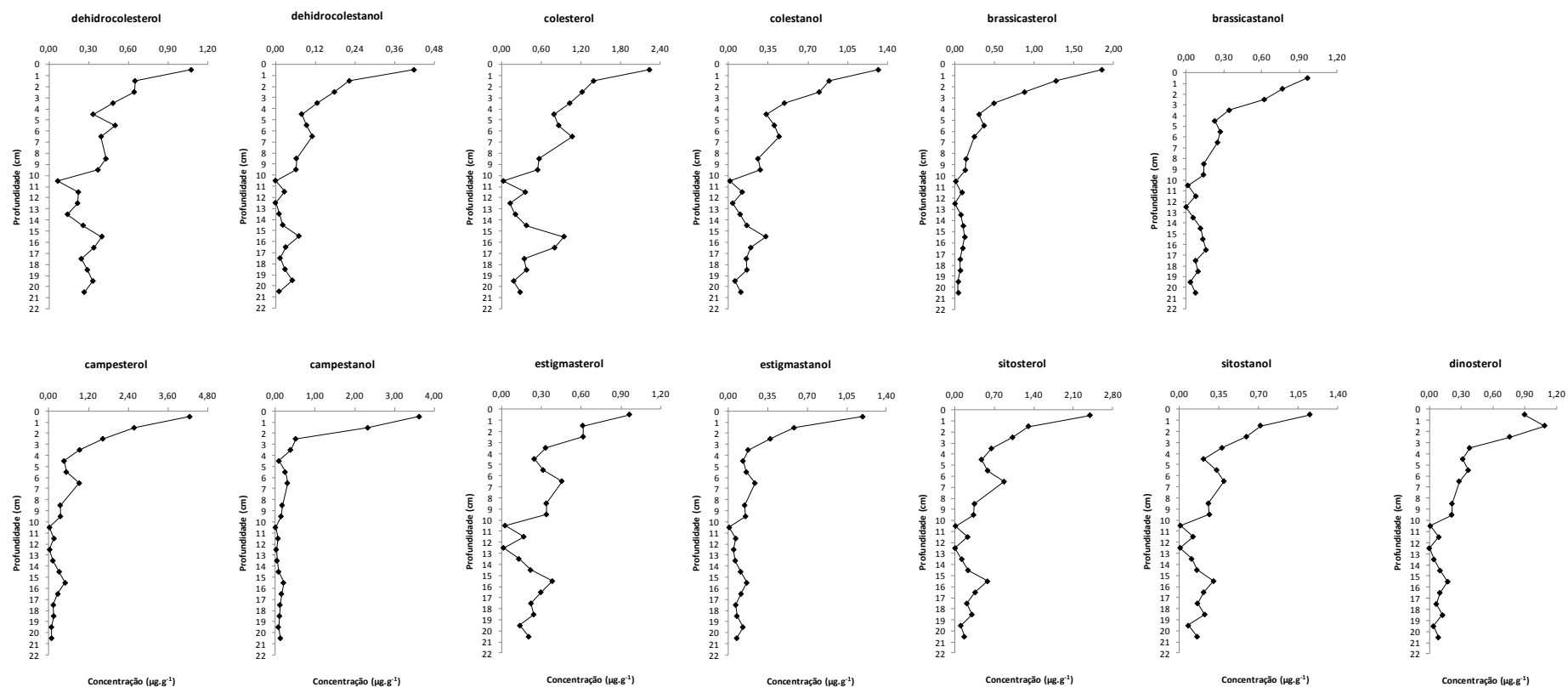


FIGURA 11 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM BOTANY POINT.

De maneira geral, os perfis dos compostos em Botany Point apresentaram pouca variação desde a base do testemunho até aproximadamente a seção 10,5 cm. A partir dessa seção, houve um pronunciado enriquecimento na concentração de todos os compostos até o topo do testemunho. Ao longo de todos os perfis, pode-se observar um máximo de concentração em torno de 5-7 cm e uma pequena diminuição das concentrações em 4-5 cm de profundidade.

Na seção de 10,5 cm, as concentrações de todos os esteróis biogênicos apresentam valores muito próximos do limite de detecção do método, devido provavelmente a pouca massa disponível para análise (< 10 g), que pode ter ocorrido em dificuldades na detecção dos compostos.

O colesterol apresentou o mesmo perfil de distribuição vertical dos demais esteróis, entretanto sua concentração foi mais elevada, cerca de duas vezes maior que aquela apresentada pelos outros compostos (exceto campesterol). Sua maior concentração pode ser atribuída a variedade de fontes potenciais para esse compostos, uma vez que ele está presente na composição de vários organismos marinhos (Mudge et al., 1999), além das fontes particulares associadas ambiente antártico, citadas anteriormente.

O esterol campesterol também teve concentrações cerca de duas vezes maiores que os demais, mas diferente do colesterol, sua concentração foi baixa na base do testemunho, chegando a valores próximos do limite de detecção, aumentando gradualmente até a superfície, o que sugere maior degradação destes compostos ou a ausência de aportes significativos em períodos remotos.

A Figura 11 mostra os perfis verticais dos esteróis no testemunho Ferraz.



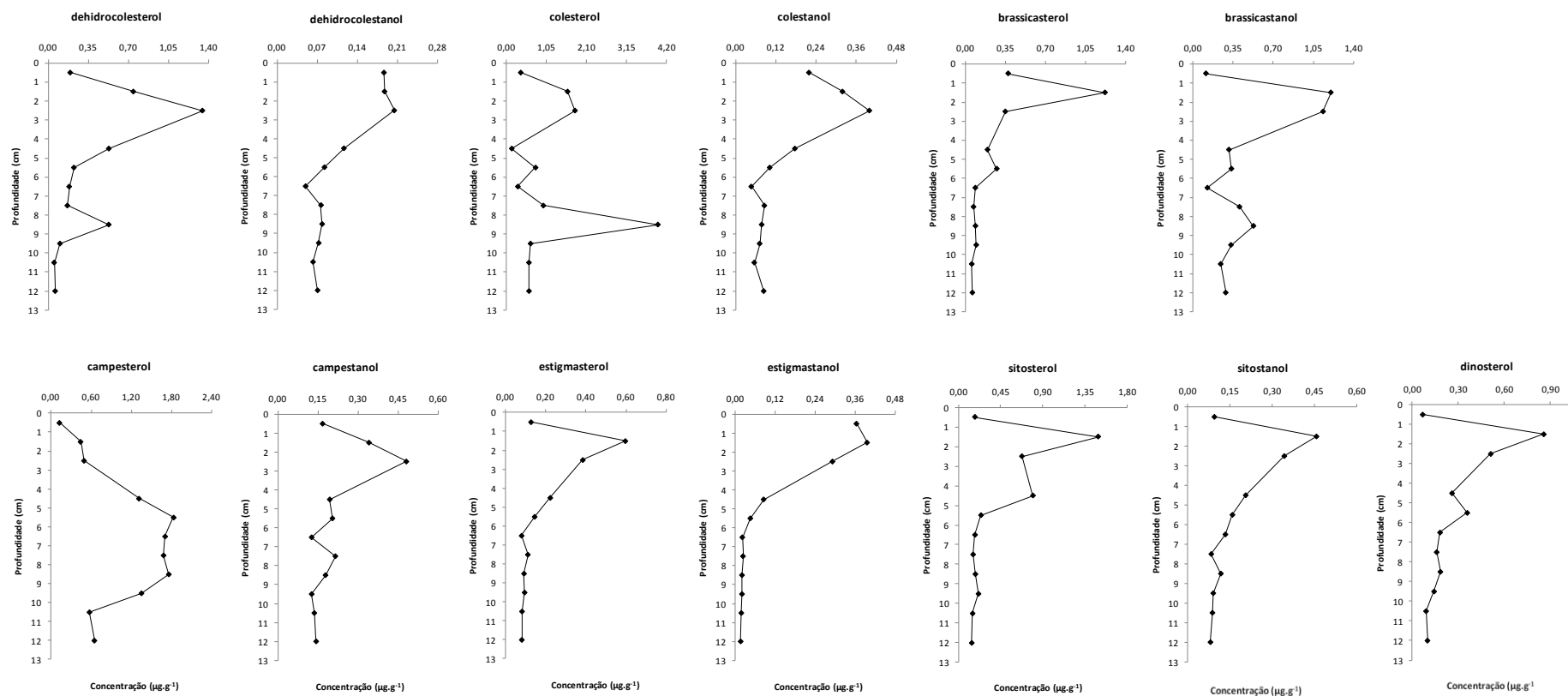


FIGURA 12 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FERRAZ.

Nos perfis da maioria dos compostos analisados, foi possível observar uma concentração relativamente baixa na base do testemunho, com aumento na seção de 2-3 cm de profundidade, diminuindo novamente na superfície. Quando cessam esses processos, pode haver um enriquecimento na concentração de matéria orgânica acumulando-se em algumas profundidades, como pode ser observado na seção 2-3 cm.

Desde a base até 2-3 cm, os valores de concentração são baixos, com uma diminuição abrupta apenas na seção 6-7 cm, que pode estar associada uma diminuição no aporte de matéria orgânica no período relacionado a esta profundidade.

Os esteróis de maior massa molecular como sitosterol, sitostanol e dinosterol apresentaram baixas concentrações na base do testemunho e na superfície, porém com valores máximos na seção 1-2 cm de profundidade. sitosterol apresentou concentrações constantes desde a base do testemunho e um máximo de concentração em 4-5 cm. Já no isômero saturado, sitostanol, nota-se valores constantes da base até a seção 7-8 cm, onde há um decréscimo, seguido de aumento a partir dessa. Dinosterol mostrou valores constantes da base até 5-6 cm, onde ocorreu um aumento de concentração.

Nesse testemunho, o colesterol apresentou um perfil de distribuição vertical diferenciado dos demais compostos. Com concentrações cerca de três vezes maior que as demais (exceto campesterol), sua concentração foi menor na base e na superfície, quando comparada com o restante do perfil.

A presença de um máximo de concentração do colesterol na seção 8-9 cm, pode ser resultado de um *bloom* de fito ou zooplâncton, ou por um aporte elevado de fezes de focas e pingüins. Entretanto, como a concentração de deidrocolesterol e brassicasterol também apresentou um pico nessa seção, embora em proporções menores, pode-se sugerir que alguma condicionante ambiental favoreceu a produtividade marinha e conseqüentemente, os aportes de matéria orgânica.

O campesterol também apresentou um perfil diferente de todos os outros esteróis. Sua concentração na base foi baixa, aumentando gradativamente até 8-9 cm de profundidade, permanecendo constante na seção 5-6 cm, diminuindo até a superfície onde a concentração foi próxima ao limite de

detecção. Essas variações podem ser possivelmente atribuídas a um período de alta disponibilidade de nutrientes e fatores ambientais favoráveis, que permitiram a proliferação de cianobactérias e algas primnisiófitas, que entrando em declínio após um determinado período, contribuíram para aportes importantes de matéria orgânica. Outra explicação seriam as condições ambientais favoráveis à preservação da matéria orgânica, como um acúmulo de sedimentos mais finos disponibilizados para o ambiente durante um determinado período, que favoreceu essas altas concentrações nestas seções do testemunho. Entretanto, para confirmar essas suposições seriam necessários outros parâmetros de caracterização ambiental na região, que não estão incluídos no presente trabalho.

A Figura 12 mostra os perfis verticais dos esteróis no testemunho Steinhouse.

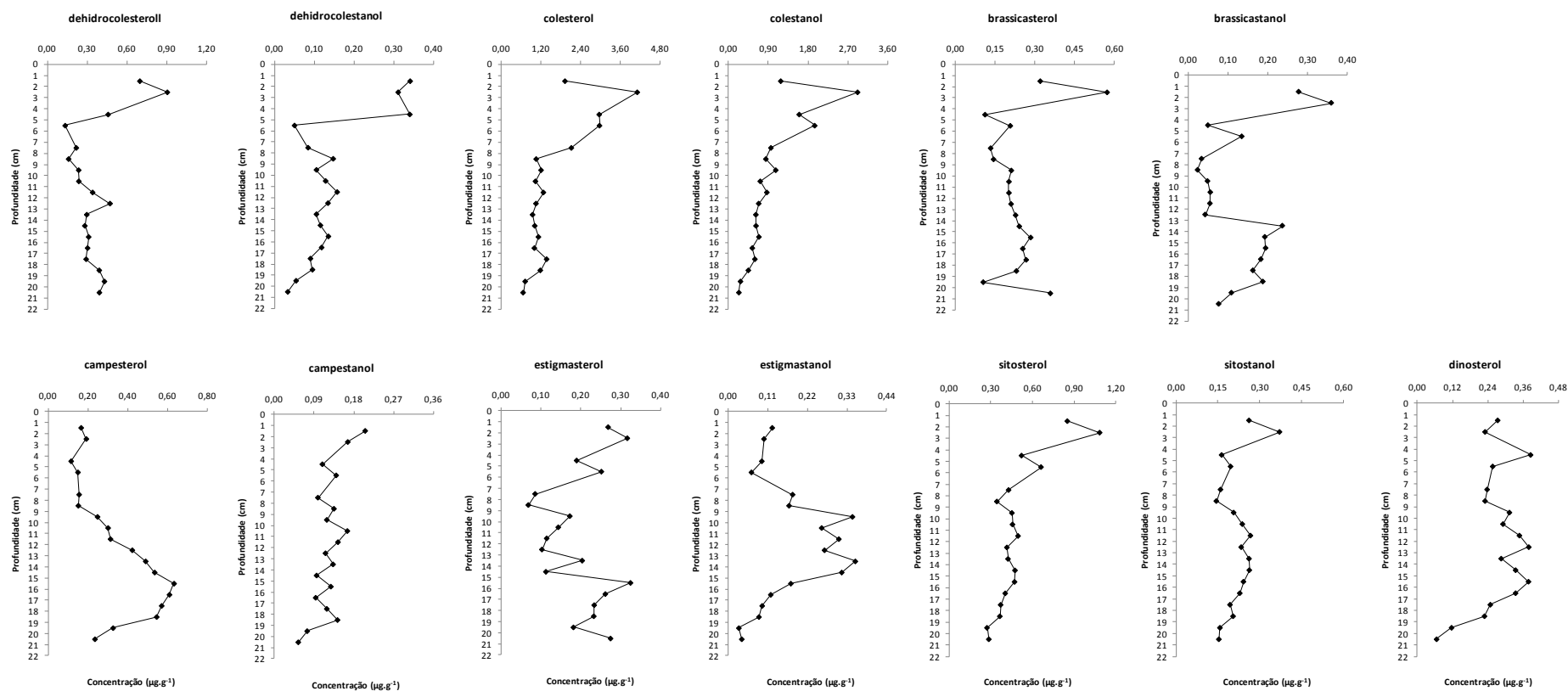


FIGURA 13 – PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM STEINHOUSE.

A maioria dos compostos neste testemunho apresentou um perfil padrão de menores concentrações na base, com aumentos gradativos até 4-7 cm. As menores concentrações próximas à base do testemunho eram esperadas, bem como também era esperado um valor mais alto nas profundidades mais superficiais.

Pode ser observado um máximo de concentração aos 3 cm de profundidade, seguido de uma queda na concentração até a superfície. Um evento natural que tenha disponibilizado grande quantidade de nutrientes para o ambiente, pode causar aumento na população de diversos organismos, levando a um acúmulo de matéria orgânica nessa seção, uma vez que esse pico se repete em praticamente todos os compostos.

Os esteróis dehidrocolestanol, colesterol e colestanol apresentaram um perfil semelhante entre si, mantendo concentrações quase constantes da base do testemunho até a seção 8-9 cm, com os máximos valores em 3-4 cm de profundidade e queda nos valores de superfície. Essa distribuição indica um aporte contínuo de matéria orgânica, sem maiores perturbações que pudessem causar variações significativas neste aporte, para esses compostos. O dehidrocolestanol e colestanol apresentam ambos, uma diminuição na concentração na seção 5 cm, enquanto que o colesterol tem um aumento gradativo a partir de 8-9 cm até o pico em 3 cm.

Outros três compostos que apresentaram distribuição semelhante foram sitosterol, sitostanol e dinosterol com um aumento contínuo, sujeito a pequenas variações, da base até a seção 5-6 cm, e uma máximo de concentração em 3 cm, diminuindo na superfície. Esse perfil indica um aporte constante de matéria orgânica de organismos que atuam como fonte desses esteróis.

Dehidrocolesterol, brassicastanol e estigmastanol tiveram suas concentrações aumentando da base até a profundidade de 13-14 cm. A partir dessa seção, o brassicastanol teve uma queda brusca na concentração em 12-13 cm, mantendo-se constante até 7 cm, onde há um máximo de concentração em 5-6 cm, também observado no perfil do dehidrocolesterol. Para o estigmastanol, as concentrações foram constantes até 9-10 cm, diminuindo em direção a superfície.

Campesterol apresentou um perfil com a concentração aumentando da base até 15-16 cm, de onde seguiu diminuindo gradativamente no decorrer do testemunho, indicando um grande aporte temporal de matéria orgânica no período referente a esta seção. O campestanol mostrou um perfil sem variações significativas, mostrando que o aporte desse composto se deu de maneira constante ao longo do tempo.

Nas seções 2-3 (Steinhouse) e 1-2 cm (Ferraz), o esterol brassicasterol apresentou um pico mais elevado de concentração, quando comparado com as demais amostras dos testemunhos. Brassicasterol é um esterol relacionado à *blooms* de algas, e pode indicar eventos isolados de alta produtividade relacionada estes organismos. A diferença na profundidade dos picos pode ser atribuída a diferentes taxas de sedimentação em cada um dos lugares estudados. O mesmo aumento de concentração pode ser observado no seu homólogo saturado, brassicastanol, sugerindo que com o aumento no aporte do composto, houve maior disponibilidade de material sujeito aos processos de hidrogenação.

Nos perfis de Botany Point e Steinhouse há um aumento na concentração de praticamente todos os compostos na seção 16,5 cm, aproximadamente. Esse acréscimo pode ser resultado de um aumento abrupto no aporte de matéria orgânica aliado a condições ambientais favoráveis para sua preservação, por um curto período, uma vez que nas seções seguintes, as concentrações voltam a diminuir. Tal variação na concentração dos compostos pode ser resultado de processos de degelo na região, alteração da granulometria ou do padrão de circulação do local, ou ainda a um *bloom* de determinados grupos de organismos. Em Ferraz esse padrão não foi observado, uma vez que a base do testemunho se encontra em 12 cm. Para confirmar se esse evento ocorreu em toda a extensão da Baía do Almirantado seriam necessários perfis verticais com maior profundidade em outros pontos.

As leves flutuações na concentração dos compostos, que se repetem ao longo de todos os testemunhos, podem ser atribuídas a variação no aporte de matéria orgânica de fontes específicas, devido a condicionantes ambientais locais, como por exemplo, a granulometria. Esses mesmo fatores podem refletir as diferenças nas concentrações entre as seções, devido a processos de

degradação, ou reflexo de flutuações que ocorrem com a produtividade primária, e por consequência, com as concentrações dos esteróis (Madureira, 2002).

#### 5.1.1 Razões envolvendo os esteróis biogênicos

Razões envolvendo moléculas não insaturadas e insaturadas com mesmo número de carbono podem indicar a transformação da matéria orgânica em sedimentos marinhos. Os altos valores da razão de colesterol/colestanol (ou ainda, brassicasterol/brassicastanol, sitosterol/sitostanol) em amostras mais profundas de testemunhos sugerem a ocorrência de processos de hidrogenação do colesterol e transformações diagenéticas, ajudando na compreensão dos processos de degradação ou preservação da matéria orgânica sedimentar (Jeng & Han, 1996).

Para melhor visualização de evidências quanto aos processos de preservação e degradação da matéria orgânica foram adotadas as seguintes faixas de valores para as diferentes razões (Martins, 2006): (i) razões com valores superiores a 1,25 são consideradas como predomínio do esterol insaturado (ou parental); (ii) razões menores que 0,75 indicam um predomínio dos esteróis reduzidos (saturados). A dominância do esterol insaturado sugere uma baixa taxa de hidrogenação no ambiente, enquanto que o predomínio da forma saturada indica um ambiente com condições que favorecem a ocorrência de processos diagenéticos (Martins 2006).

Para facilitar a leitura serão adotadas siglas para nomear as razões calculadas, a citar:

- (i) dehidro-e/dehidro-a (dehidrocolesterol/dehidrocolestanol);
- (ii) col-e/col-a (colesterol/colestanol);
- (iii) bras-e/bras-a (brassicasterol/brassicastanol);
- (iv) camp-e/camp-a (campesterol/campestanol);
- (v) estig-e/estig-a (estigmasterol/estigmastanol);
- (vi) sito-e/sito-a (sitosterol/sitostanol).

Ainda, a origem marinha de esteróis C<sub>29</sub> e campesterol (C<sub>28</sub>) podem ser confirmadas através da razão campesterol / stigmasterol / sitosterol, sendo que valores próximos a 1,0 / 1,6 / 6,6 são típicos de sedimentos contendo

matéria orgânica de origem predominantemente terrestre, enquanto valores inferiores a estes sugerem fontes marinhas para estes esteróis (Volkman, 1986; Laureillard & Saliot, 1993).

Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos para as razões envolvendo os esteróis insaturados e saturados e para a razão campesterol / estigmasterol / sitosterol obtidas em Botany Point enquanto a Figura 13 mostra os perfis verticais e a Figura 14 mostra a média para as razões mencionadas acima.



TABELA 5 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> AO LONGO DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT.

n.c: não calculado (um dos compostos apresentou concentração abaixo do L.D)

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
dehidro-e/dehidro-a	2,57	2,91	3,61	3,83	4,20	5,31	3,54	6,81	5,95	<u>n.c</u>	8,19	<u>n.c</u>	12,6	5,62	10,9	17,4	9,97	6,49	24,1
col-e/col-a	1,69	1,56	1,52	2,08	2,36	2,12	2,38	2,17	1,93	1,57	2,90	3,29	1,99	2,85	4,05	2,15	2,29	3,07	2,50
bras-e/bras-a	1,92	1,66	1,41	1,43	1,34	1,35	0,98	0,99	0,93	0,77	1,17	<u>n.c</u>	1,36	0,93	0,63	0,89	0,73	1,24	0,57
camp-e/camp-a	1,18	1,11	3,17	2,40	4,77	2,10	2,97	1,94	2,34	2,10	2,09	<u>0,86</u>	2,45	2,34	1,71	1,12	1,31	0,94	0,61
estig-e/estig-a	0,81	1,05	1,65	1,89	1,88	1,94	1,92	2,31	2,19	2,60	2,49	<u>0,29</u>	2,06	2,34	2,60	3,31	3,14	<u>1,06</u>	2,68
sito-e/sito-a	2,07	1,82	1,73	1,72	2,20	1,76	2,21	1,36	1,25	1,42	1,88	1,00	1,16	1,91	1,69	1,33	1,35	1,36	1,08
campesterol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
stigmasterol	0,23	0,24	0,38	0,36	0,54	0,60	0,49	0,98	0,97	1,24	1,08	0,56	1,08	0,78	1,09	1,63	1,67	1,79	2,49
sitosterol	0,56	0,51	0,63	0,70	1,03	1,11	0,95	1,02	0,96	0,81	1,49	0,40	1,07	1,17	1,34	1,59	2,10	1,43	2,09

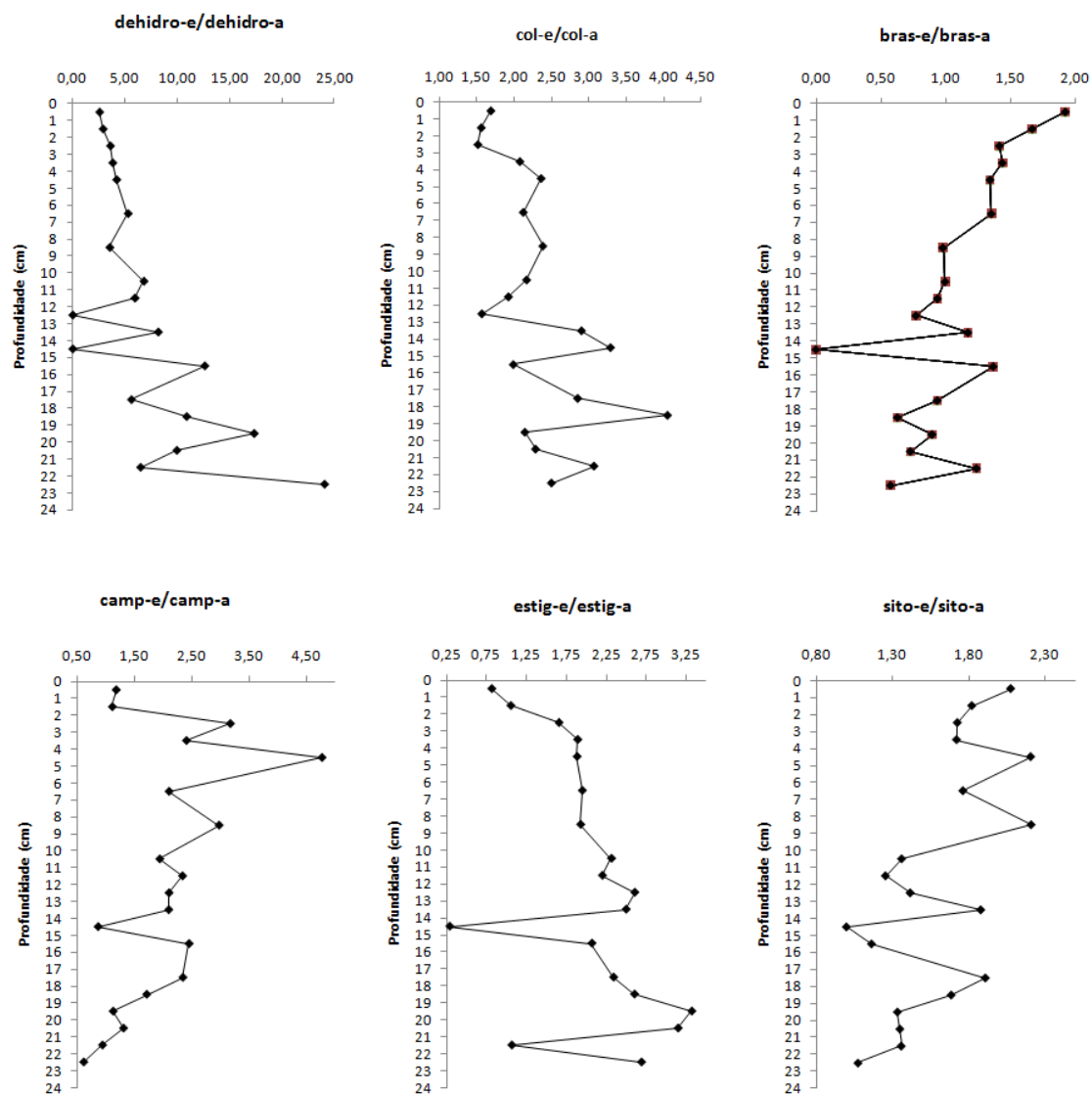


FIGURA 14 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM BOTANY POINT.

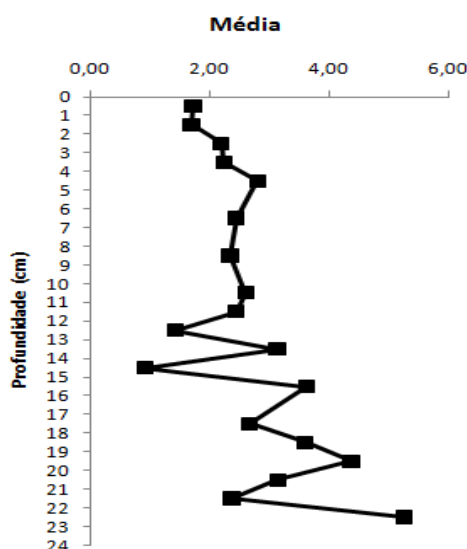


FIGURA 15 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM BOTANY POINT.

Com poucas exceções, os valores das razões no testemunho Botany Point indicaram predominância dos esteróis insaturados.

Considerando o valor médio obtido pela combinação das razões dos diferentes pares estenol/estanol para cada profundidade do testemunho de Botany Point, pode-se notar que os valores foram relativamente constantes, porém um pouco mais elevados próximo a base do testemunho, sugerindo que nessas seções, ocorreu uma maior preservação do esterol insaturado antes ou após a deposição. Nas camadas mais próximas a superfície, embora os valores da razão sejam menores em relação ao resto do testemunho, mesmo assim, indicam a ocorrência de preservação da matéria orgânica.

Embora a média das razões estenol/estanol represente uma tendência mais geral do comportamento dos esteróis insaturados e saturados ao longo do testemunho, esse perfil apresentou leves diferenças em relação aos pares de esteróis analisados.

As razões dehidro-e/dehidro-a, col-e/col-a e stig-e/stig-a apresentaram um perfil semelhante, com maiores valores na base e posterior diminuição em direção ao topo, sugerindo a presença de matéria orgânica onde a conversão estenol/estanol foi menos favorecida na base do testemunho. Em quase todas as seções, os valores se mostraram acima de 1,25, com exceção na seção de

12-13 cm para dehidro-e/dehidro-a, e na seção 14-15 cm para dehidro-e/dehidro-a e estig-e/estig-a, onde os valores são menores, sugerindo uma maior transformação da matéria orgânica.

As razões bras-e/bras-a, camp-e/camp-a e sito-e/sito-a mostraram perfis semelhantes, com valores mais baixos na base e um gradual aumento em direção ao topo, sugerindo a ocorrência de processos de degradação na matéria orgânica relacionada as camadas mais inferiores do testemunho. As três razões apresentaram os menores valores na seção 14-15 cm, indicando condições favoráveis a conversão molecular entre os esteróis insaturados e saturados.

A origem marinha do campesterol e esteróis  $C_{29}$ , nesse testemunho, foi confirmada através da razão campesterol / estigmasterol / sitosterol, sendo que valores de estigmasterol e sitosterol superiores ou próximos a 1,6 e 6,6, respectivamente, não ocorreram simultaneamente. A mesma tendência foi observadas nos testemunhos de Ferraz e Steinhouse.

Na Tabela 6 são apresentados os valores obtidos para as razões envolvendo os esteróis insaturados e saturados e para a razão campesterol / estigmasterol / sitosterol obtidas em Ferraz enquanto a Figura 15 mostra os perfis verticais e a Figura 16 mostra a média para as razões estudadas neste trabalho.

TABELA 6 - RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> AO LONGO DO TESTEMUNHO DE FERRAZ.

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-13
dehidro-e/dehidro-a	1,03	3,96	6,58	4,55	2,73	3,73	2,20	6,76	1,43	0,84	0,87
col-e/col-a	1,70	5,02	4,50	<u>0,78</u>	7,48	6,34	11,2	50,9	8,76	10,5	7,02
bras-e/bras-a	3,26	1,01	0,31	0,62	0,82	0,70	0,18	0,17	0,29	0,24	0,22
camp-e/camp-a	0,77	1,30	1,03	6,76	8,95	13,5	7,80	9,85	10,7	4,24	4,53
estig-e/estig-a	0,35	1,51	1,32	2,62	3,22	3,81	4,83	4,60	4,75	4,56	5,06
sito-e/sito-a	1,86	3,27	1,98	3,88	1,52	1,32	1,87	1,54	2,37	1,72	1,76
campesterol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
stigmasterol	0,98	1,35	0,78	0,17	0,08	0,05	0,07	0,05	0,07	0,14	0,13
sitosterol	1,36	3,37	1,37	0,61	0,13	0,10	0,09	0,10	0,16	0,26	0,22

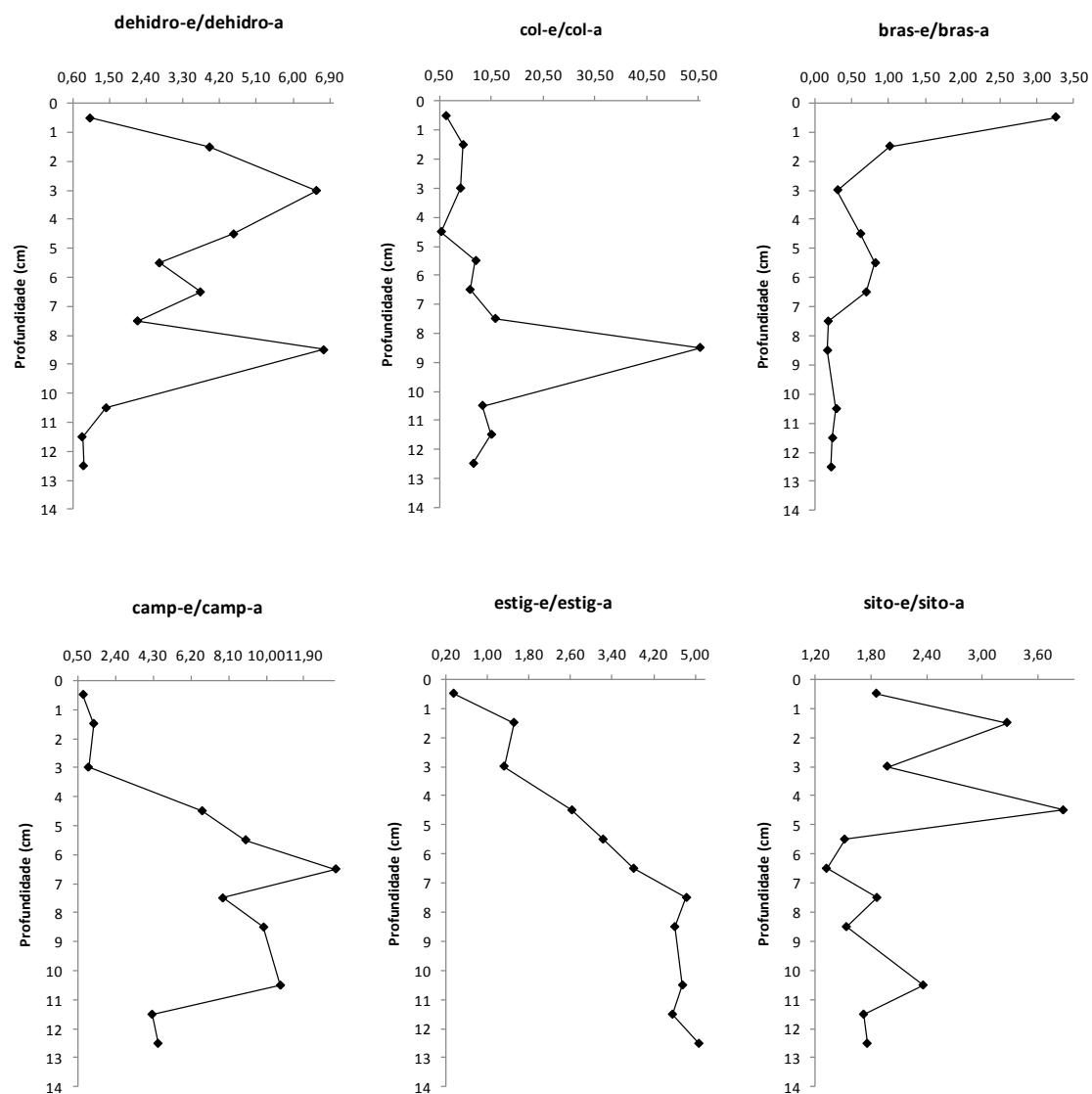


FIGURA 16 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS PARENTAIS E NÃO INSATURADOS EM FERRAZ.

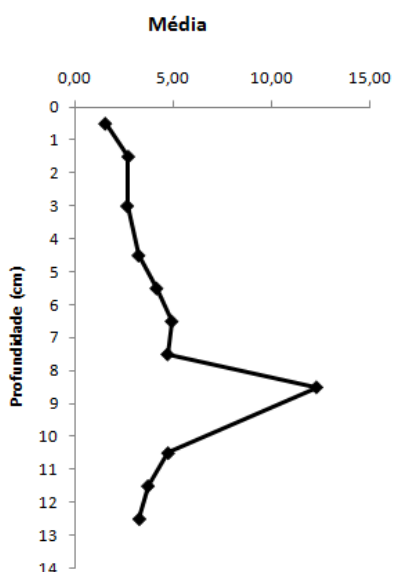


FIGURA 17 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM FERRAZ.

Assim como verificado em Botany Point, Ferraz apresentou um predomínio da forma insaturada para todos os compostos, com pequenas exceções em algumas profundidades. Nesse ponto, ao contrário de Botany Point, há influência antrópica direta oriunda da EACF que pode, de alguma maneira, influenciar nos processos de transformação da matéria orgânica.

O perfil com a média das razões entre estenol e estanol para Ferraz apresentou valores constantes, com a exceção ao pico entre 8 e 10 cm, também observado em alguns dos perfis individuais das razões. Nesta profundidade, houve o predomínio das moléculas insaturadas, sugerindo uma menor conversão de matéria orgânica.

O perfil das razões dehidro-e/dehidro-a e col-e/col-a se mostraram semelhantes. Os menores valores foram verificados na base, com posterior aumento abrupto entre 8 e 11 cm e nova diminuição gradual em direção ao topo do testemunho, apenas no perfil de col-e/col-a. Já o perfil da razão dehidro-e/dehidro-a apresenta o mesmo comportamento, mas verifica-se pico na seção 2-3 cm e posterior diminuição até o topo. Essas flutuações refletem as diferentes variações nas condições no ambiente no período correspondente, culminando em maior preservação da matéria orgânica ou sua degradação.

As razões camp-e/camp-a e stig-e/stig-a também apresentaram perfis semelhantes. A primeira mostrou valores menores na base, indicando a ocorrência de diagênese, aumentando gradativamente até 6-7 cm e posterior diminuição até o topo. Já a razão stig-e/stig-a mantém-se constante da base até 7-8 cm, com posterior diminuição de valores até o topo do testemunho. Novamente, o perfil obtido sugere que a matéria orgânica presente na base e nas seções intermediárias do testemunho foi melhor preservada ou depositada após pouca degradação, e mais degradada na superfície.

O perfil de bras-e/bras-a se mostrou diferente dos demais, com valores abaixo de 0,75 da base do testemunho até 2 cm e valores mais elevados próximo ao topo. Esse perfil demonstra a ocorrência dos processos de diagênese ao longo de praticamente todo o testemunho, com exceção das camadas superficiais, onde a presença de altos valores é indicativo de matéria orgânica pouco degradada.

O perfil da razão sito-e/sito-a se mostrou diferente das demais, podendo ser dividido em duas porções, desde a base até 5 cm e dessa seção até o topo. Na primeira porção, as flutuações foram menores e os valores indicam que a matéria orgânica depositada sofreu maiores transformações. Na segunda porção, os valores são maiores, sugerindo uma maior preservação da esterol insaturado. Essa diferença pode ser atribuída às variações nas condições vigentes do ambiente, que podem influenciar nos processos de transformação da matéria orgânica, os intensificando ou diminuindo.

Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos para as razões envolvendo os esteróis insaturados e saturados e para a razão campesterol / estigmasterol / sitosterol obtidas em Steinhouse enquanto a Figura 17 mostra os perfis verticais e a Figura 18 mostra a média para as razões estudadas neste trabalho.



TABELA 7 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> AO LONGO DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE.

Profundidade (cm)	1-2	2-3	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>dehidro-e/dehidro-a</b>	2,05	2,91	1,35	2,66	2,58	1,08	2,24	1,84	2,17	3,51	2,82	2,44	2,30	2,56	3,23	4,11	7,94	11,9
<b>col-e/col-a</b>	1,63	1,41	1,85	1,52	2,21	1,25	1,13	1,45	1,47	1,54	1,54	1,63	1,64	1,87	2,31	2,64	2,69	2,83
<b>bras-e/bras-a</b>	1,15	1,59	2,24	1,53	3,91	6,00	4,31	3,61	3,67	4,88	0,96	1,25	1,46	1,39	1,64	1,22	0,96	4,65
<b>camp-e/camp-a</b>	0,80	1,15	1,06	1,06	1,57	1,12	2,08	1,82	2,17	3,63	3,67	5,55	4,92	6,46	4,77	3,80	4,33	4,25
<b>estig-e/estig-a</b>	2,20	3,20	2,04	3,94	0,48	0,41	0,50	0,55	0,37	0,38	0,58	0,36	1,87	2,22	2,49	2,74	6,28	7,43
<b>sito-e/sito-a</b>	3,25	2,92	3,18	3,38	2,68	2,38	2,19	1,92	1,86	1,78	1,62	1,81	1,95	1,77	1,92	1,79	1,73	1,86
<b>campesterol</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>estigmasterol</b>	1,63	1,66	1,65	1,69	0,55	0,46	0,70	0,48	0,37	0,24	0,42	0,21	0,52	0,43	0,41	0,43	0,56	1,18
<b>sitosterol</b>	5,16	5,67	4,54	4,44	2,77	2,28	1,83	1,52	1,59	0,99	0,87	0,89	0,75	0,67	0,65	0,67	0,84	1,23

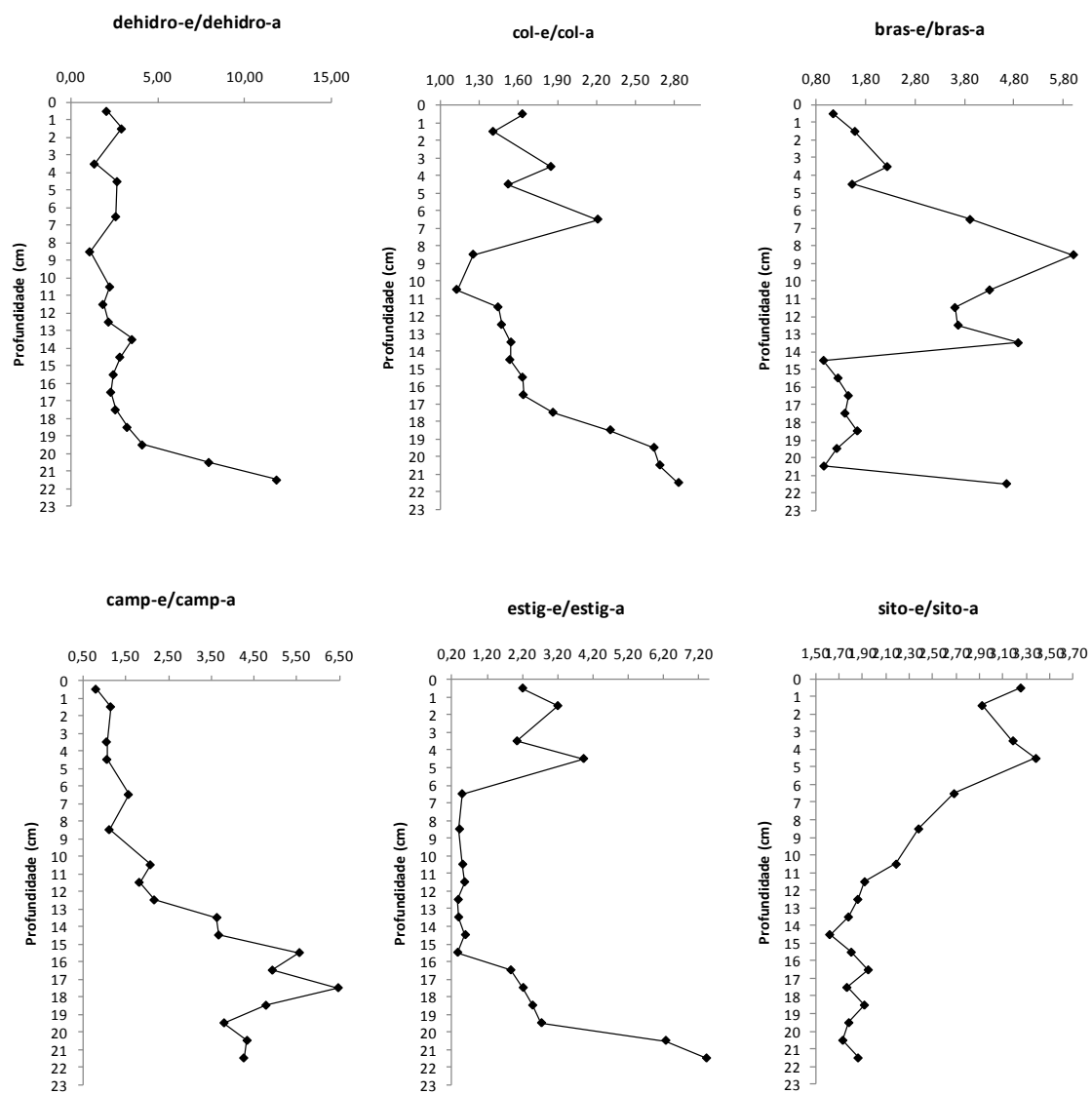


FIGURA 18 – PERFIL VERTICAL DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS PARENTAIS E NÃO INSATURADOS EM STEINHOUSE.

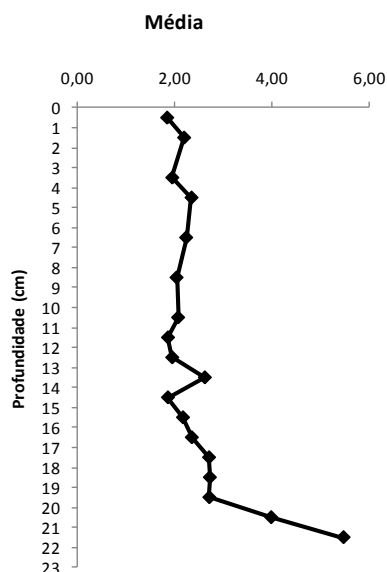


FIGURA 19 – PERFIL VERTICAL DA MÉDIA DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS EM STEINHOUSE.

As razões mostraram que o esterol parental aparece como predominante em todo o testemunho, sendo que valores abaixo de 1,25 não ocorreram em sito-e/sito-a, dehidro-e/dehidro-a e col-e/col-a (exceto na profundidade entre 9-10 cm).

As razões dehidro-e/dehidro-a, col-e/col-a, camp-e/camp-a e stig-e/stig-a apresentaram perfis semelhantes, com valores maiores na base, indicando sugerindo a preservação da matéria orgânica. A diminuição gradativa dos valores destas razões em direção ao topo sugerem a predominância de processos de transformação da matéria orgânica.

A razão sito-e/sito-a apresentou um perfil diferente aos anteriores, com menores valores na base e gradativo aumento em direção ao topo. Esse perfil sugere a matéria orgânica mais degradada esta nas camadas inferiores, enquanto que nas camadas superiores, há um material orgânico mais preservado.

A razão bras-e/bras-a apresentou um perfil com menores valores na base do testemunho, valores maiores nas camadas intermediárias, e posterior diminuição destes em direção ao topo do testemunho. Estas flutuações nos

valores ao longo do testemunho indicam variações nos fatores que controlam os processos de preservação e degradação da matéria orgânica.

O perfil da média das razões em Steinhouse apresenta valores mais elevados da base até 20 cm, e a partir dessa profundidade, os valores seguem constantes até a superfície, com o predomínio do esterol insaturado, sugerindo que, em linhas gerais, prevalece a presença de matéria orgânica mais preservada.

Os esteróis insaturados são mais abundantes nos sedimentos, uma vez que é principalmente nessa forma que esses compostos são disponibilizados pelos organismos para o ambiente. Já a forma saturada tem como principal fonte as transformações diagenéticas que ocorrem no sedimento, uma vez que a hidrogenação de esteróis por bactérias têm sido observada em sedimentos recentes (Gagosian et al., 1980; Ternois et al., 1998)

A predominância dos esteróis insaturados indica uma baixa tendência à hidrogenação das moléculas insaturadas imobilizadas pós-degradação, ou seja, os processos diagenéticos não possuem intensidade suficiente para modificar a condição original dessas moléculas.

Pode-se sugerir também que processos de degradação da matéria orgânica sejam preferenciais em relação as transformações diagenéticas, responsáveis pela conversão dos compostos para a forma saturada. Desse modo, os compostos dão degradados antes de serem convertidos a outra forma.

Em seções específicas das colunas sedimentares estudadas, a forma saturada prevaleceu sobre a insaturada, como resultado de uma alta tendência de hidrogenação dos esteróis parentais. Isso pode ser devido a condicionantes ambientais, como granulometria, que influenciaram no momento de deposição ou soterramento.

Os padrões de transformação da matéria orgânica em nível molecular mostram-se diferentes principalmente devido a estrutura química (graças ao tamanho da cadeia carbônica e posição da insaturação) diferenciada que cada esterol apresenta.

De uma maneira geral nos três testemunhos, houve um predomínio do esterol parental, o que sugere: 1) aporte constante das fontes de esterol

insaturado; 2) taxa de degradação constante ou possível não degradação destes esteróis e; 3) maior acúmulo do esterol parental pela falta de conversão a formas saturadas (Jeng & Han, 1996).

Apesar destas suposições, os mecanismos através dos quais a matéria orgânica é preservada ou degradada nos sedimentos ainda estão longe de ser elucidados principalmente quando se analisa em nível molecular (Kok et al., 2002).

## *5.2 Indicadores de Poluição Fecal*

Além dos 13 esteróis biogênicos anteriormente citados, também foram identificados dois esteróis e uma cetona, citados como indicadores de aporte de material fecal no ambiente marinho. Os esteróis estudados no presente trabalho foram o coprostanol e o epicoprostanol, chamados esteróis fecais por estarem presentes nas fezes humanas e de outros mamíferos, e em dejetos domésticos. A cetona analisada foi a coprostanona, associada às mesmas fontes dos esteróis fecais (Green & Nichols, 1995).

Martins (2006) analisando sedimentos da Baía do Almirantado propôs que concentrações de coprostanol inferiores a  $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$  estariam associadas a fontes naturais (como fezes de mamíferos marinhos como focas e baleias), enquanto valores superiores a  $0,20$  necessitariam de uma confirmação com outros índices para uma definição mais precisa quanto a origem (fecal natural ou antrópica). Para zonas costeiras de regiões temperadas, Gonzalez-Oreja e Saiz-Salinas (1998) sugeriram um limite de  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$  como valor indicador de contaminação fecal. Em geral, a presença de concentrações superiores a  $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$  de coprostanol e a proximidade com uma fonte potencial são suficientes para uma avaliação preliminar sobre contaminação por esgoto (Martins et al., 2007)

Embora o testemunho Ferraz tenha sido coletado próximo a saída de esgotos da estação brasileira, as maiores concentrações de coprostanol ocorreram no testemunho de Steinhouse, com valores superiores a  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$  em duas seções (2-3 cm:  $0,66 \mu\text{g.g}^{-1}$  e 5-6 cm:  $0,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) enquanto valores entre  $0,20$  e  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$  ocorreram nas seções mais próximas a superfície, entre 1 e 13 cm.

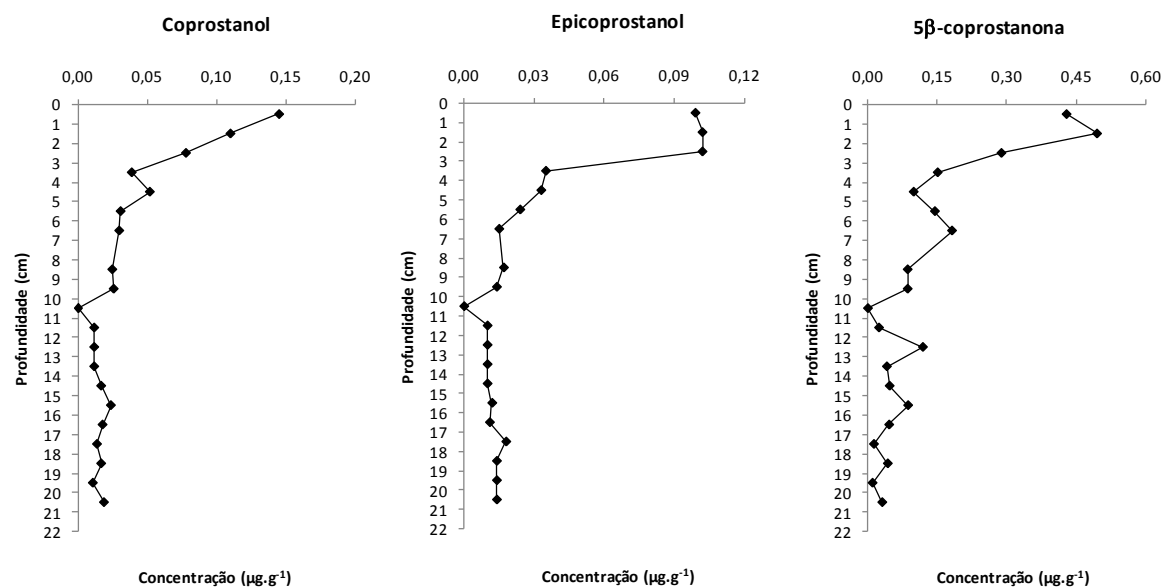
O epicoprostanol também foi mais abundante em Steinhouse, com concentração máxima de  $1,28 \mu\text{g.g}^{-1}$  (7-8 cm). Seguindo a mesma tendência, a cetona coprostanona também foi mais abundante em Steinhouse com valores máximos de 12,5 a  $13,5 \mu\text{g.g}^{-1}$  entre 2 e 5 cm.

Uma possível causa para as maiores concentrações dos compostos ocorrerem em Steinhouse seria a presença de sedimentos mais finos neste local (Freitas, 2008), ou seja, uma ambiente caracteristicamente deposicional, já que os esteróis têm maior afinidade com partículas menores, indicando que são mais concentrados em frações finas do sedimento (Jeng & Chen, 1995).

A concentração dos esteróis fecais e coprostanona para o testemunho Botany Point são apresentadas na tabela 8. Os perfis verticais desses compostos estão apresentados em seguida, na figura 16.

TABELA 8 – CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT.< LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,01  $\mu\text{g.g}^{-1}$ )

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>Coprostanol</b>	0,15	0,11	0,08	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	< LD	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
<b>Epicoprostanol</b>	0,10	0,10	0,10	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	< LD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
<b>Coprostanona</b>	0,43	0,50	0,29	0,15	0,10	0,15	0,18	0,09	0,09	0,00	0,02	0,12	0,04	0,05	0,09	0,05	0,01	0,04	0,01	0,03

FIGURA 20 – PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) EM BOTANY POINT.

Em Botany Point, a concentração do coprostanol variou desde LD até  $0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$ , indicando a presença de material fecal nessa região. Como esse ponto trata-se de uma área mais isolada, onde não há atividades humanas diretas, pode-se pressupor que as concentrações encontradas (menores que  $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) são de origem natural, oriundas de focas e outros mamíferos marinhos. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade do composto ser transportado de um local a outro pela circulação local. Assim, para se obter uma melhor confirmação da origem natural ou antrópica desse esterol, a razão coprostanol/epicoprostanol é uma ferramenta confiável (Green et al., 1992).

O perfil vertical do coprostanol mostrou concentrações baixas, inferiores a  $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$  desde base do testemunho até 3 cm de profundidade, quando passou a aumentar até a superfície.

A concentração do epicoprostanol nesse testemunho apresentou valores abaixo do LD até  $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ , e sua presença pode ser um indicativo de que a contribuição de esteróis fecais nessa área é biogênica, proveniente das focas que compõem a fauna da região, uma vez que esse ponto está distante da saída de esgoto da estação de pesquisa brasileira, a única fonte antrópica para esse composto, como resultado do tratamento de esgotos.

O perfil de distribuição vertical do epicoprostanol foi semelhante ao coprostanol, apresentando valores inferiores a  $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$  desde base do testemunho até 3 cm de profundidade. Ao longo de todo o perfil, em ambos os compostos, pode-se observar pequenas variações, refletindo uma baixa variabilidade temporal no aporte.

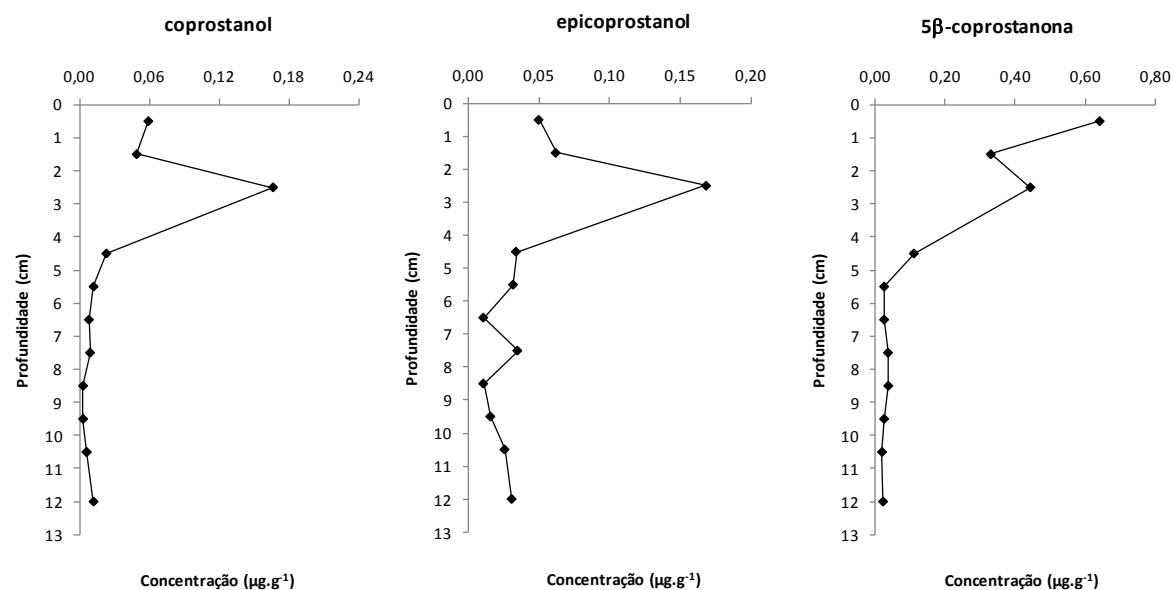
A cetona coprostanona teve concentração desde valores abaixo do LD a  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$ , em torno de quatro vezes maior que dos esteróis fecais, o que é esperado tendo em vista ser este composto, predominante nas fezes de focas que habitam a região (Martins et al., 2002). Seu perfil vertical assemelhou-se aos perfis dos esteróis fecais, ou seja, concentrações baixas ( $< 0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) desde a base até 4 cm de profundidade. Pequenas variações nas seções 12-13 e 6-7 cm podem ser atribuídas a eventos que favoreceram o aporte desta cetona, como o aumento na população de focas.



A concentração dos esteróis fecais e coprostanona para o testemunho Ferraz são apresentadas na tabela 9. Os perfis verticais desses compostos estão apresentados em seguida, na figura 17.

TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE FERRAZ.< LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,01  $\mu\text{g.g}^{-1}$ )

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-13
Coprostanol	0,06	0,05	0,17	0,02	0,01	0,01	0,01	< LD	<LD	0,01	0,01
Epicoprostanol	0,05	0,06	0,17	0,03	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03
Coprostanona	0,64	0,33	0,44	0,11	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02

FIGURA 21 – PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) EM FERRAZ.

Em Ferraz, as concentrações de epicoprostanol foram mais elevadas que o coprostanol, sugerindo que há aporte biogênico na região, uma vez que perfis observados na Antártica, com epicoprostanol dominando sobre coprostanol são freqüentemente devido ao input de mamíferos marinhos, em particular as baleias (Venkatesan & Mirsadeghi, 1992, Green et al., 1992). Outra hipótese seria que o epicoprostanol possa ser resultado do tratamento no esgoto, uma vez que este esterol fecal pode ocorrer a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de esgotos. Os valores absolutos da concentração do coprostanol foram inferiores a  $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ , e, embora este ponto seja localizado próximo a saída de esgotos da EACF, as concentrações obtidas não remetem a uma extensa contaminação fecal.

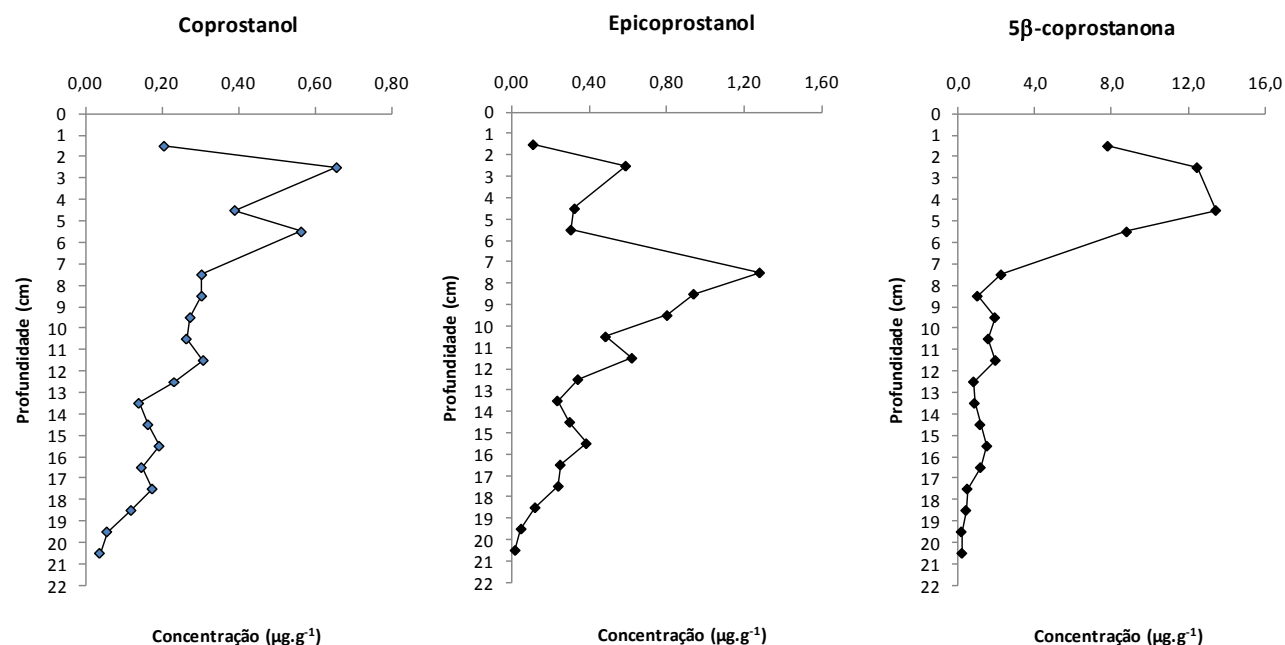
Como exceção ao aumento da concentração de epicoprostanol em 7-8 cm, os perfis verticais dos esteróis fecais são similares, com valores baixos desde a base do testemunho até a seção 3-4 cm onde ocorre um aumento em 2-3 cm seguido de um decréscimo de concentração até a superfície. Esse pico pode ser atribuído ao início das atividades de pesquisa na Baía do Almirantado, e conseqüentemente, devido ao aporte de esgoto.

A cetona coprostanona apresentou valores de concentração chegando a  $0,64 \mu\text{g.g}^{-1}$ , cerca de seis vezes maiores que a concentração máxima verificada para os esteróis fecais. A distribuição vertical deste composto foi bastante similar aquela verificada ao esteróis fecais, exceção apenas ao aumento de concentração na seção superficial do testemunho, resultado de algum aporte recente e de fontes específica.

A concentração dos esteróis fecais e coprostanona para o testemunho Steinhouse são apresentadas na tabela 10. Os perfis verticais desses compostos estão apresentados em seguida, na figura 18.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) NO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE.

Profundidade (cm)	1-2	2-3	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>Coprostanol</b>	0,21	0,66	0,39	0,56	0,30	0,30	0,27	0,26	0,31	0,23	0,14	0,16	0,19	0,15	0,18	0,12	0,06	0,04
<b>Epicoprostanol</b>	0,11	0,59	0,32	0,31	1,28	0,94	0,80	0,48	0,62	0,34	0,24	0,30	0,38	0,25	0,24	0,12	0,05	0,02
<b>Coprostanona</b>	7,82	12,5	13,5	8,81	2,27	1,03	1,94	1,60	1,97	0,83	0,88	1,17	1,53	1,19	0,50	0,43	0,19	0,23

FIGURA 22 – PERFIL PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) EM STEINHOUSE.

Assim como verificado em Ferraz, o epicoprostanol apresentou maiores concentrações que o coprostanol na maioria das seções do testemunho, resultado de um possível aporte biogênico, como fezes de baleias e focas (Green et al., 1992) ou resultado do tratamento de esgoto da EACF, que pode alcançar este local graças aos processos de circulação interna da baía. Segundo Martins et al. (2005), o dejetos da EACF pode alcançar até 400 metros desde o ponto de seu lançamento e, devido ao padrão de circulação da Baía do Almirantado, há uma forte possibilidade do material de EACF ser transportado em direção a Steinhouse, que se encontra a aproximadamente 800 metros do ponto Ferraz.

A coprostanona apresentou a maior concentração de toda Enseada Martel neste testemunho ( $13,46 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), e como já discutido anteriormente, sugere grande aporte de fezes de focas, animais que habitam essa região.

Os perfis verticais de Steinhouse para os esteróis fecais e coprostanona foram ligeiramente semelhantes. Concentrações mais baixas ocorreram desde a base até 7-8 cm para coprostanol e coprostanona, e até 10-11 cm para epicoprostanol, onde a partir de então, foram verificadas as maiores concentrações destes compostos. Destaca-se a elevada concentração de epicoprostanol em 7-8 cm, não acompanhada pelos demais compostos, o que pode ser atribuída a uma fonte específica de aporte deste composto nesta seção. Os maiores valores de coprostanol e coprostanona nas seções próximas ao topo do testemunho sugerem uma possível contribuição antrópica, devido ao aporte de esgoto da EACF, desde sua operação.

Em geral, a presença de coprostanol e epicoprostanol encontrados nos testemunhos pode ser atribuída principalmente a contribuição biogênica. Venkatesan et al. (1986) também encontrou altas concentrações desses compostos em amostra coletadas no Estreito de Bransfield, que puderam ser explicadas pelos aportes dos mamíferos que habitam a região, como baleias e focas. Os autores também comenta que crustáceos e zooplâncton ingeridos por baleias, têm o colesterol presente nestes organismos, convertido a coprostanol antes da excreção.

#### *5.2.1 Razões envolvendo os esteróis fecais*

Como já citado anteriormente, o uso dos esteróis fecais na Antártica pode ser influenciada pelo aporte de fezes de alguns componentes da fauna da região. Para minimizar essa particularidade o uso de relações numéricas envolvendo coprostanol e epicoprostanol entre si ou com outros esteróis é uma importante ferramenta na diferenciação das fontes desses compostos.

Na avaliação do histórico da introdução de matéria orgânica de origem fecal, Venkatesan & Santiago (1989) propuseram índices específicos como a razão entre as concentrações de coprostanol e epicoprostanol (cop/e-cop), como forma de diferenciar os pontos estudados em relação à contribuição de esteróis fecais de origem humana das fontes naturais. Valores abaixo de 2,5 indicariam fontes naturais, enquanto que valores acima de 2,5 estariam relacionados a introdução de esgoto.

Os valores dessas razões são apresentados nas tabelas 11, 12 e 13.

TABELA 11 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DOS TESTEMUNHOS DE BOTANY POINT.

n.c: não calculado

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Prof. (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>cop / e-cop</b>	1,46	1,08	0,76	1,11	1,58	1,29	2,00	1,47	1,86	<u>n.c</u>	1,20	1,20	1,20	1,70	2,00	1,64	0,78	1,21	0,79
<b>% col-e / OLs totais</b>	15,4	14,7	16,3	21,6	24,3	21,8	21,9	20,2	19,8	<u>11,8</u>	23,8	27,2	20,5	20,1	25,8	30,6	21,5	19,6	17,1

TABELA 12 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DOS TESTEMUNHOS DE FERRAZ.

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Prof. (cm)	0-1	1-2	2-3	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-13
<b>cop / e-cop</b>	1,18	0,79	0,99	0,68	0,38	0,73	0,26	0,27	0,19	0,23	0,39
<b>% col-e / OLs totais</b>	25,1	24,2	28,6	3,7	19,8	10,6	28,0	<u>57,4</u>	23,2	34,3	32,3

TABELA 13 – RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DOS TESTEMUNHOS DE STENHOUSE.

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Prof. (cm)	1-2	2-3	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21
<b>cop / e-cop</b>	1,87	1,11	1,20	1,85	0,24	0,32	0,34	0,55	0,50	0,68	0,60	0,55	0,50	0,59	0,73	1,00	1,19	<u>2,24</u>
<b>% col-e / OLs totais</b>	32,5	36,2	41,7	40,0	35,7	25,0	24,2	24,9	25,8	24,3	24,4	24,8	23,8	24,6	32,0	30,9	28,1	28,2

O perfil da razão cop/e-cop em Botany Point (fig. 19) não apresentou valores superiores a 2,50, em nenhuma das seções. Portanto, pode-se sugerir que nesse ponto, a contribuição desses esteróis é de origem natural, oriunda da fauna local. Em Ferraz também não foram encontrados valores superiores a 2,50, indicando também que uma contribuição de fontes naturais nessa área seria mais significativa do que os aportes antrópicos provenientes da EACF. Embora concentrações de coprostanol acima de  $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$  tenham ocorrido em Steinhouse, os valores desta razão não superaram 2,50, ainda que as seções mais próximas da superfície tenham ficado mais próximas deste limite.

Como citado anteriormente, o epicoprostanol pode ocorrer como resultado da digestão de lodos de estações de tratamento de esgoto, entretanto, na Baía do Almirantado, a única estação de tratamento é a encontrada na EACF, que possui um tratamento secundário de esgoto, o qual não produz epicoprostanol.

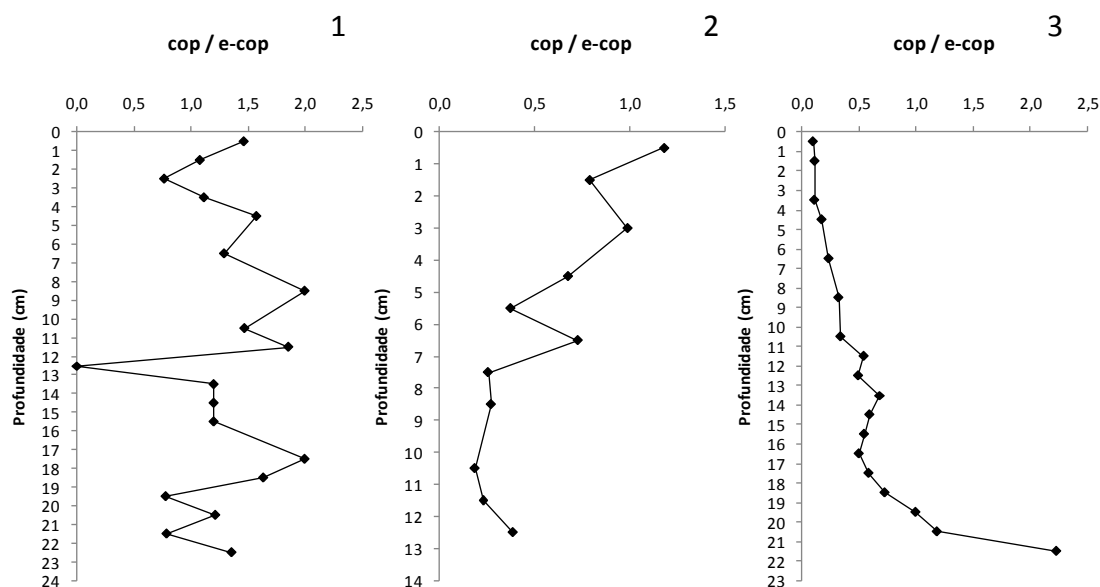


FIGURA 23 – PERFIS VERTICAIS DA RAZÃO COP/E-COP EM BOTANY POINT (1), FERRAZ (2) E STEINHOUSE (3).

Outro índice proposto Venkatesan & Santiago (1989) é a porcentagem de colesterol em relação à soma dos esteróis quantificados (% colesterol/ $\Sigma$ -OLs). Neste trabalho, os autores consideraram esteróis totais como sendo a



soma das concentrações dos seguintes esteróis: dehidrocolesterol, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol, sitostanol e dinosterol. No presente trabalho, valores superiores a 20% foram encontrados em sedimentos de regiões antárticas e nas fezes de baleias, golfinhos e pingüins, ou seja, contribuições naturais.

Em Botany Point os valores da porcentagem entre colesterol/ $\Sigma$ -OLs estiveram entre 14,7 e 30,6%, indicando uma multiplicidade de fontes de esteróis diversos, que acaba por diminuir a importância relativa do colesterol, proveniente de mamíferos marinhos.

O perfil de Ferraz apresentou valores mais baixos do que aqueles verificados em Botany Point, variando de 3,7 a 57,4 %. De maneira geral os valores indicam uma menor contribuição de fito e zooplâncton, mamíferos e pingüins, graças à presença em maiores quantidades de outros esteróis como campesterol e esteróis fecais associados ao aporte de esgoto na área.

Steinhouse apresentou valores acima de 20% para colesterol/ $\Sigma$ -OLs, indicando uma importante contribuição de colesterol na composição dos esteróis totais, o que pode ser associado aos organismos de coluna d'água e às fezes de animais antárticos.

Os perfis verticais com as porcentagens desse índice colesterol/ $\Sigma$ -OLs para os três pontos são mostrados na figura 20. Os valores deste parâmetro já foram apresentados nas tabelas 11, 12 e 13.

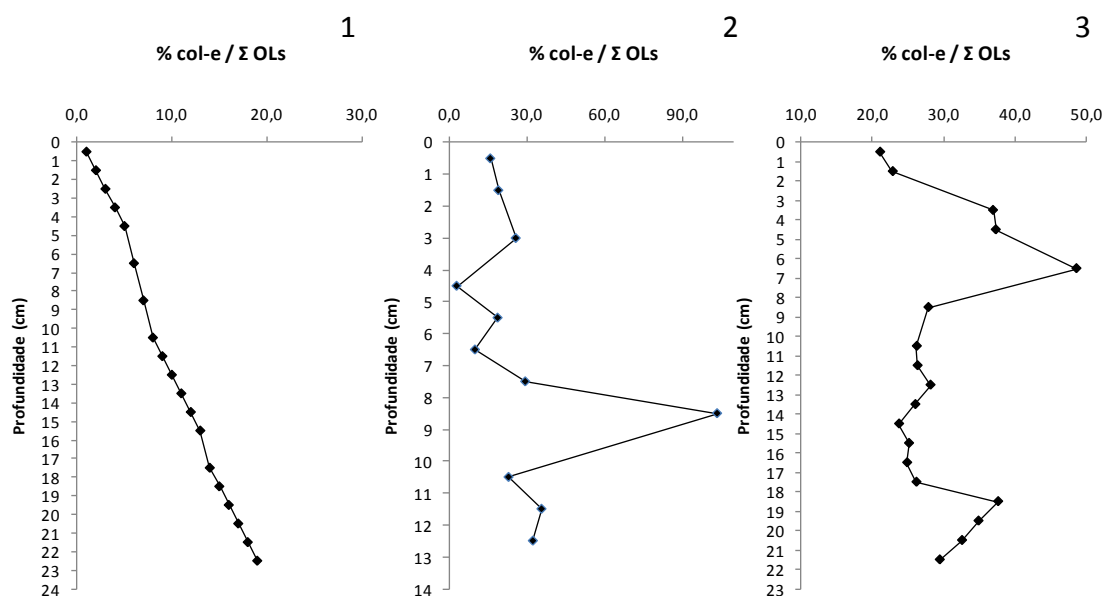


FIGURA 24 – PERFIS VERTICAIS DA % COLESTEROL/ $\Sigma$ OLs EM BOTANY POINT (1), FERRAZ (2) E STEINHOUSE (3).

### 5.3 Análise dos Componentes Principais (PCA)

Com a finalidade de obter um único perfil que pudesse representar a distribuição vertical de todos os compostos analisados, uma análise estatística de ordenação, chamada Análise dos Componentes Principais (PCA), foi realizada, plotando-se a concentração de cada composto pelas seções dos testemunhos. Para isso, foram utilizados os dados brutos, sem normalização.

Assim, de acordo com a afinidade de determinado composto com determinada profundidade, grupos são formados, e ocasionalmente podem ter em comum algum fator que os predispõe a serem mais abundantes nas mesmas seções.

A maior explicação da variação dos dados em Botany Point se deu no eixo 1, com 93%, restando apenas 3% para o eixo 2.

A Figura 21 apresenta o gráfico da PCA para Botany Point

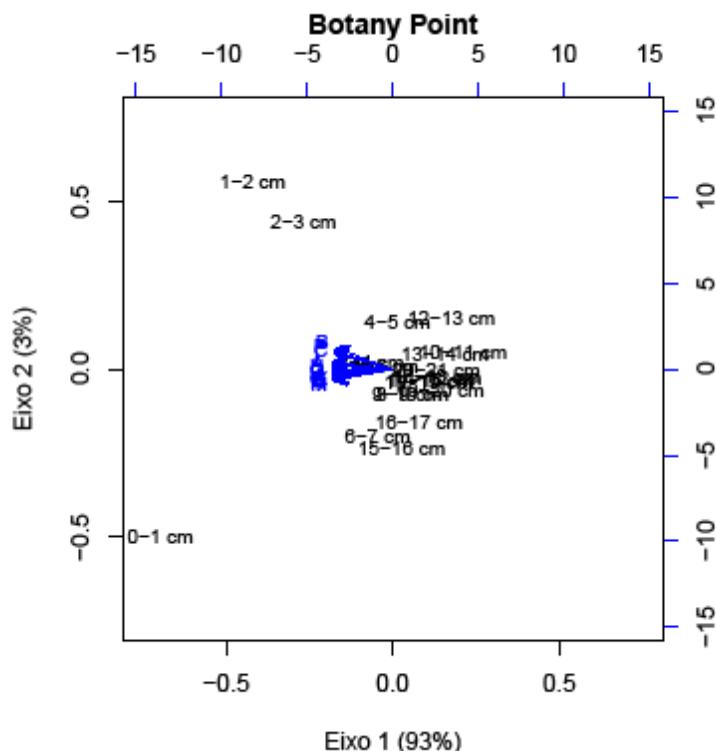


FIGURA 25 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO TESTEMUNHO DE BOTANY POINT, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- sitosterol; O- sitostanol E; P- DINOSTEROL.

Nesse testemunho não houve separação de nenhum dos compostos. Pelo resultado da PCA, um único grupo, abrangendo todos os esteróis, foi formado, com indicação de uma maior afinidade com os centímetros superficiais desse testemunho (0-3 cm), coincidindo com a distribuição vertical dos esteróis individuais, onde a maior concentração encontra-se na superfície, com declínio em direção a base, para todos os compostos.

Botany Point é conhecido como sendo um local dentro da Enseada Martel livre das influencias antrópicas. Estudos recentes (p.ex. Lange et al., 2007) sugerem esta região como ponto de controle dentro desta enseada justamente por não apresentar suas características ambientais (alterações de diversidade de comunidade fitoplânctonica e bentônica, altas concentrações de contaminantes orgânicos e microorganismos patogênicos) alteradas por fatores exógenos.

A ausência de separação entre esteróis biogênicos e fecais sugere que todos os esteróis desse ponto são provenientes de matéria orgânica biogênica, com diferenciação de fontes entre os organismos que contribuem, mas não da origem (marinha, fezes de mamíferos antárticos ou esgotos). Assim, como todos apresentaram uma distribuição vertical semelhante, formou-se o único grupo já distinguido.

Para visualizar as tendências gerais da distribuição dos compostos ao longo do testemunho, um gráfico gerado a partir dos autovetores fornecidos pelo eixo 1 da PCA foi plotado. O resultado gerado permite uma melhor visualização da variação do aporte de matéria orgânica ao longo do tempo na região, considerando a contribuição dos diferentes esteróis.

O gráfico gerado a partir dos autovetores das variáveis da PCA é apresentado na figura 22.

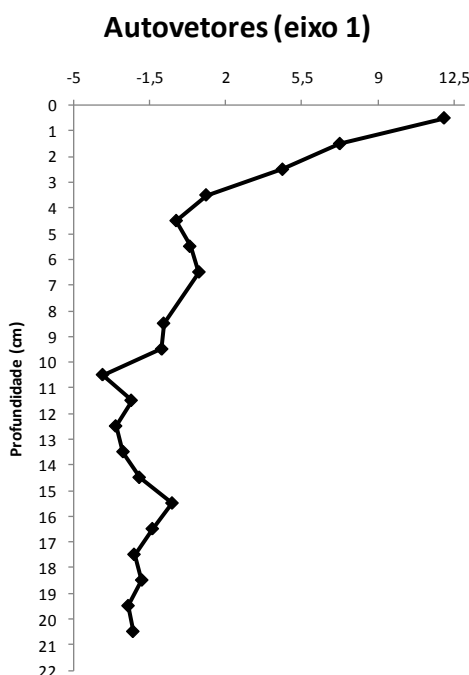


FIGURA 26 – PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA BOTANY POINT.

Como esperado, o padrão do perfil com maiores concentrações nas camadas superiores se repetiu, corroborando as suposições já feitas anteriormente para os perfis verticais individuais de cada composto. As

concentrações mostram-se constantes da base até aproximadamente a seção de 10-11 cm, refletindo a matéria orgânica imobilizada. Na seção 15-16 cm destaca-se um pico mais significativo nos valores de concentração, que pode ser o registro de algum evento natural, responsável por disponibilizar uma maior quantidade de matéria orgânica para o ambiente. Estes eventos podem estar associados a período de maior degelo ou flutuações significativas nas populações de organismos que habitam a área, ou alterações na granulometria, predominando sedimentos mais finos e mudanças no padrão de circulação da enseada, ou da própria Baía do Almirantado.

A partir da seção 9 -10 cm há um enriquecimento em direção as camadas superiores, compatível com a matéria orgânica recente, que se apresenta em maiores concentrações pelo pouco tempo relativo que os processos de transformação da matéria atuaram sobre essa.

Em Ferraz, ao contrário de Botany Point, ocorreu uma separação entre os compostos, e a formação de dois grupos distintos: o primeiro, formado pelo campesterol e colesterol; e o segundo constituído pelos demais esteróis e a cetona coprostanona (Fig. 20). O eixo 1 explica 68 % da distribuição dos esteróis e profundidades na PCA.

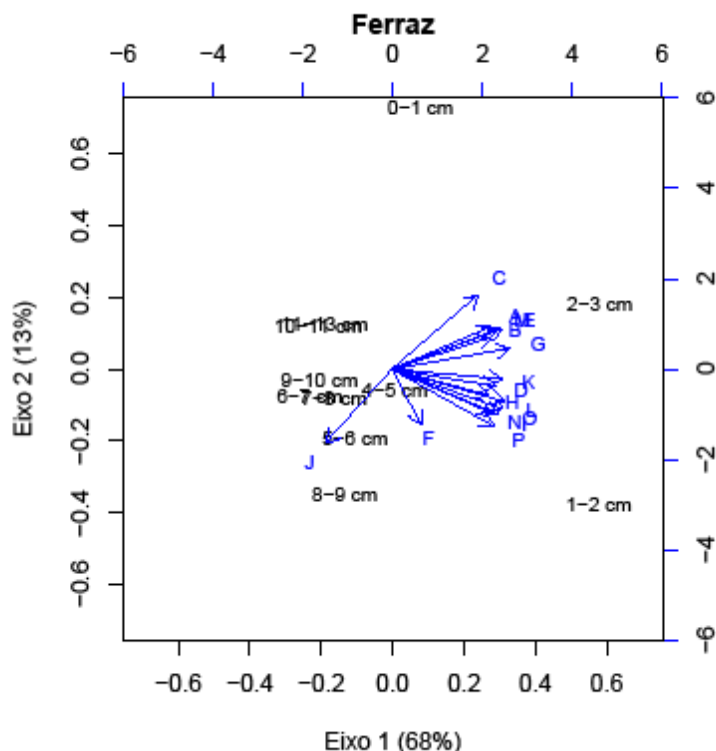


FIGURA 27 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO TESTEMUNHO DE FERRAZ, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- sitosterol; O- sitostanol E; P- DINOSTEROL.

A separação do campesterol e do colesterol pode estar ligada a fontes específicas destes compostos no local (como algas e zooplâncton), que estejam contribuindo de maneira mais significativa que as fontes dos demais compostos, uma vez que a distinção do grupo desses dois esteróis parece estar relacionada à suas concentrações, bem mais elevadas que do restante.

Os altos valores de campesterol podem estar relacionados a bancos de algas que se distribuem próximos ao ponto de coleta de Ferraz. Oliveira et al. (2009) identificaram 40 espécies de algas na Baía do Almirantado, e muitas dessas espécies foram encontradas em pontos de coleta na Enseada Martel. Além da presença natural destes organismos, um alto índice de crescimento dessas algas pode estar sendo causado pelo descarte de nutrientes pela EACF, que estaria inserindo material orgânico no ambiente (Freitas, 2008).

Martins (2006) já havia verificado uma maior concentração de esteróis biogênicos em Ferraz como resultado de maior produtividade primária, em função do aporte de esgotos da EACF. Como as altas concentrações de campesterol demonstram relação com camadas intermediárias do testemunho, pode-se supor que a influência da EACF sobre a região é remota a instalação do sistema de tratamento do esgoto da estação.

A explicação para a separação do colesterol também viria de suas concentrações elevadas, e possivelmente de sua origem, que nesse ponto pode ter uma contribuição antrópica, ou resultado da produção primária de fito e zooplâncton, como resultado da maior disponibilidade de nutrientes vindo da EACF.

O outro grupo formado nesse testemunho engloba os demais compostos, quando se observa através do eixo 1 (1). Porém, se levarmos em conta o eixo 2, apesar do baixo grau de explicação deste fator, há uma separação dos compostos de origem fecal (coprostanol, epicoprostanol e coprostanona) e de esteróis saturados, como dehidrocolestanol, colestanol e estigmastanol. Uma explicação para esta separação pode ser a influência antrópica da EACF, que contribui com uma maior quantidade dos esteróides fecais, e cria condições favoráveis a redução de alguns esteróis insaturados.

Os autovetores gerados pela PCA, referentes ao eixo de maior explicação são apresentados na Figura 24.

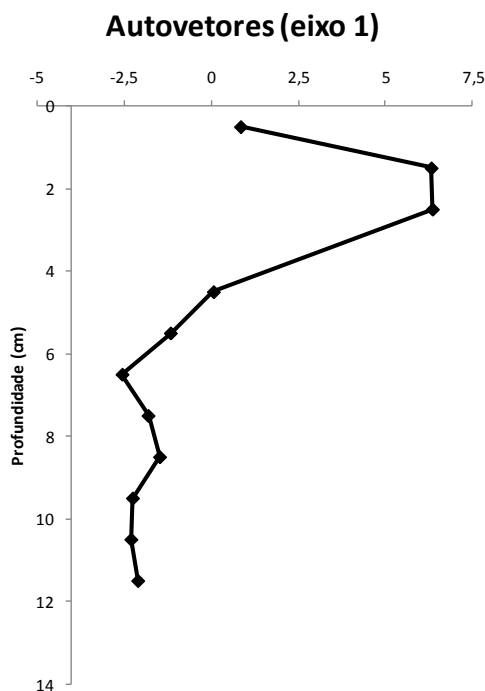


FIGURA 28 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA FERRAZ.

Com exceção do campesterol e do colesterol, a distribuição vertical dos demais esteróis e a cetona coprostanona foram explicados por esse eixo.

Da base do perfil até aproximadamente 6-7 cm, as concentrações mostram-se semelhantes, correspondente a matéria orgânica imobilizada, com um aumento pouco significativo na profundidade de 8-9 cm. A partir de 5-6 cm, há um aumento na concentração de matéria orgânica, seguindo gradual até aproximadamente 1-2 cm, de onde começa a diminuir até a superfície. Apesar desta variação, os valores próximos ao topo do testemunho refletem a matéria orgânica depositada e que não foi retrabalhada.

Em Steinhouse o grau de explicação do eixo 1 foi de 45%, e do eixo 2 20%, sendo a maior variação dos dados atribuída ao eixo 1. A representação gráfica da PCA é apresentada na figura 25.



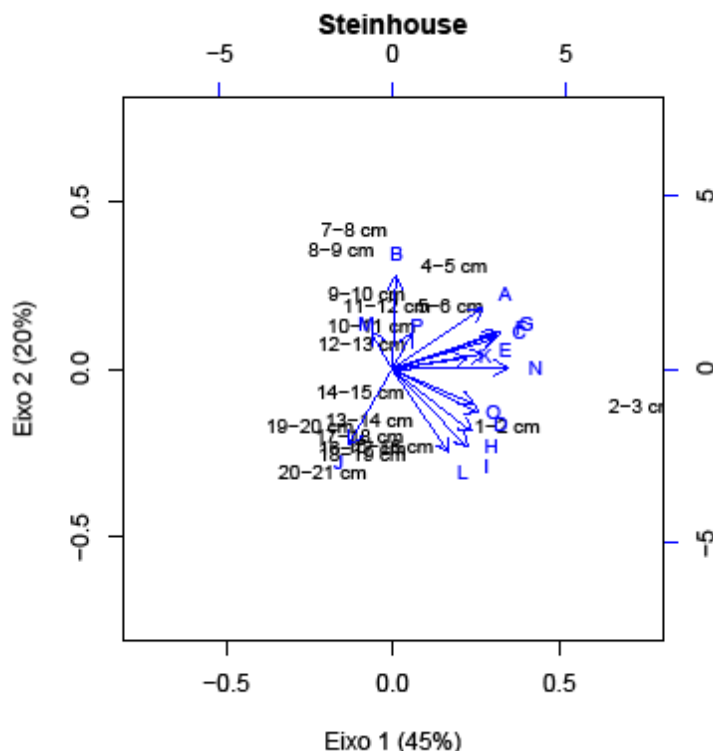


FIGURA 29 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DO TESTEMUNHO DE STEINHOUSE, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- sitosterol; O- sitostanol E; P- DINOSTEROL.

Em relação ao eixo 1, houve uma discreta separação em 2 subgrupos e o campesterol. Os compostos epicoprostanol (B), estigmasterol (M) e dinosterol (P) apresentaram valores próximo a zero para o eixo 1, enquanto campesterol (J) apresentou valores negativos e os demais compostos se agruparam em valores positivos.

A separação do campesterol está relacionada à alta concentração em seções mais profundas, provavelmente com origem na mesma fonte do campesterol encontrado em Ferraz, uma vez que os pontos são relativamente próximos.

No segundo grupo, não é possível explicar a razão deste agrupamento, visto que são compostos de três fontes distintas (material fecal marinho,

redução de molécula insaturada e dinoflagelados), porém, com altas concentrações em seções intermediárias do testemunho.

Os demais esteróis são agrupados em função das maiores concentrações em seções mais próximas ao topo deste testemunho.

Um gráfico a partir dos autovetores fornecidos pela PCA foi plotado para Steinhouse a fim de visualizar um padrão de distribuição vertical que representasse a maioria dos esteróis estudados.

Os autovetores gerados pela PCA, referentes ao eixo de maior explicação são apresentados na Figura 26.

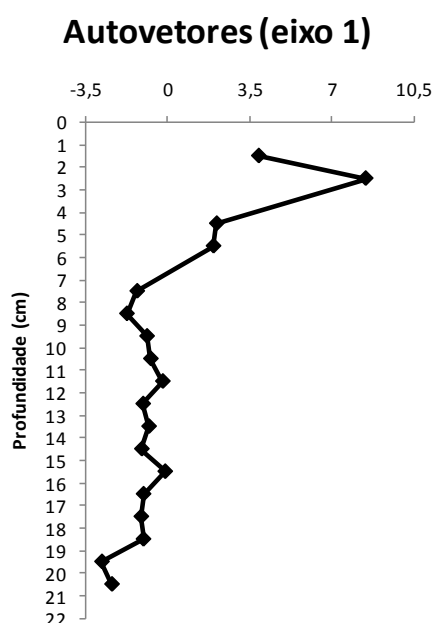


FIGURA 30 – PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS PARA STEINHOUSE.

O perfil vertical geral dos esteróis em Steinhouse apresenta valores aproximadamente constantes, da base até 7 cm, o que assume-se ser matéria orgânica imobilizada. Leves flutuações ocorrem nesse intervalo, mas nenhuma com dimensões significativas. A partir de 7 cm, há um aumento gradual até 3 cm, onde há um decréscimo até a superfície. A distribuição é bastante semelhante ao verificado em Ferraz, já que se trata de dois pontos próximos, de modo que um aumento no aporte em Steinhouse provavelmente se refletirá em Ferraz, assim como o oposto também pode ocorrer. Esse acréscimo na

concentração em camadas próximas a superfície é geralmente esperado, e reflete a matéria orgânica recém depositada e não trabalhada ainda.

## 6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos com este trabalho é possível constatar que na Enseada Martel existe uma multiplicidade de fontes potenciais para matéria orgânica, uma vez que todos os esteróis analisados apresentaram-se em quantidades acima do limite de detecção, na maioria das seções e nos três testemunhos.

As maiores concentrações dos esteróis sejam biogênicos ou fecais, e da cetona coprostanona ocorreram em Steinhouse, provavelmente devido a grande porção de sedimentos finos (lama) que é encontrada nesse ponto, e não se mostra tão abundante nos demais.

Campesterol e colesterol foram os esteróis mais abundantes na enseada Martel, sendo que a presença do colesterol pode ser explicada pela multiplicidade de fontes, sendo componente de organismos marinhos e das fezes de animais antárticos. As altas concentrações do campesterol sugerem a presença de fontes específicas para esse composto na região.

Com poucas exceções, houve um predomínio dos esteróis parentais (insaturados) em relação ao composto saturado. Esta predominância indica uma baixa tendência à hidrogenação das moléculas insaturadas imobilizadas, ou seja, os processos diagenéticos não possuem intensidade suficiente para modificar a condição original dessas moléculas. Outra possível explicação para esse comportamento seria que a degradação de matéria orgânica é muito intensa e boa parte dos compostos insaturados podem ser degradados antes de serem transformados. Entretanto, a presença de concentrações significativas do esterol saturado sugere algum tipo de transformação pós-deposicional.

Em relação aos compostos fecais, somente em Steinhouse, a concentração absoluta de coprostanol sugere origem antrópica. Entretanto, todos os demais compostos apresentaram suas maiores concentrações nesse testemunho, e sendo assim, somente com esses valores não se pode atribuir a origem da fonte de coprostanol para esse ponto. Nos demais, as quantidades obtidas sugerem que seja de origem natural, embora em Ferraz a contribuição humana certamente se faz presente, mesmo que em pequenas quantidades.

Epicoprostanol teve concentrações superiores ao coprostanol em dois testemunhos (Ferraz e Steinhouse), que considerando se tratar de sedimentos antárticos sugere-se que sejam de origem natural. Vale citar que o despejo de esgoto tratado no ambiente também poderia estar inserindo este esterol. A cetona coprostanona apresentou altas concentrações em todos os testemunhos, levando a considerar uma grande contribuição natural deste composto, por parte de focas que habitam em grande número a região. A origem natural da coprostanona vem reforçar a suposição de que o epicoprostanol seria de origem natural.

A Análise dos Componentes Principais indicou uma contribuição homogênea de fontes naturais em Botany Point, sem interferências antrópicas, que o garante como ponto de controle dentro da Enseada Martel. Assim como já havia sido constatado através das concentrações absolutas, campesterol apresentou elevadas concentrações que o distinguiu em Ferraz e Steinhouse, em relação aos demais esteróis. A causa dessas altas quantidades desse composto pode estar ligada a organismos naturais, como algas marinhas, cuja proliferação seria resultado de alguma interferência antrópica na região, como a maior disponibilidade de nutrientes, que aumentaria a produtividade.

Nos perfis gerados pelos autovetores das PCAs, nos três testemunhos, o padrão de distribuição vertical dos esteróis apresentou valores menores nas camadas inferiores, refletindo a matéria orgânica já imobilizada, enquanto que nas camadas superiores os valores mostraram um acréscimo gradual em direção ao topo, representando a matéria orgânica recém depositada, e ainda sobre efeito dos processos de transformação.

Assim, pode se dizer que os resultados obtidos neste trabalho pode contribuir para uma melhor compreensão dos processos relacionados ao aporte e a transformação da matéria orgânica na Enseada Martel, servindo como base para outros estudos ambientais, em especial geoquímicos, que venham a ser desenvolvidos na região.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, D. A. 2003. A preliminary investigation of the polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 14, nº 1, p. 97-106.

BROMBERG, S., NONATO, E. F., CORBISIER, T. N., PETTI, M. A. V., **Polychaete distribution in the near-shore zone of Martel inlet, Admiralty Bay (King George Island, Antarctica)**. *Bulletin of Marine Science*, vol. 67(1), p. 175–188.

BUCKLEY, D. E.; SMITH, J. N. & WINTERS, G. V. 1995. **Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends**. *Applied. Geochemistry*. vol. 10, p. 175-195.

CHAN, K.; LAM, M. H. W.; POON, K.; YEUNG, H.; CHIU, T. K. T. 1998. **Application of fecal stanols e sterols in trace sewage pollution in coastal waters**. *Wat. Res.*, vol. 32, nº 1, p. 225-235.

CAMPBELL, I. B. & CLARIDGE, G. G. C. 1988. **Landscape evolution in Antarctica**. *Earth-Science Reviews*, vol. 25, p. 345-353.

COLOMBO, J. C.; E. PELLETIER, C. BROCHU, M. KHALIL & J. A. CATOGGIO. 1989. **Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina**. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 888-894.

COLOMBO, J. C.; SILVERBERG, N. & GEARING, J. N. 1997. **Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough – II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis**. *Org. Geochemistry*. vol. 26, nº 3/4, p. 257-274.

DACHS, J., BAYONA, J. M., FILLAUX, J., SALIOT, A., ALBAIGÉS, J. 1999. **Evaluation of antropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers**. *Marine Chemistry*, vol. 65, p. 195-210.

ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J. & EVERSHED, R. 1997. **Bile Acids as a New Class of Sewage Pollution Indicator**. Environ. Sci. Technol, vol. 31, p. 3663-3668.

ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J. & EVERSHED, R. 2000. **Combined Analysis of Bile Acids and Sterols/Stanol from Riverine Particulates To Assess Sewage Discharges and Other Fecal Sources**. Environ. Sci. Technol, vol. 34, p. 39-46.

FREITAS, F. S. 2008. **Distribuição do Fósforo (P) em sedimentos recentes da Baía do Almirantado, Península Antártica**. Monografia de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Paraná. 72 p.

GAGOSIAN R. B.; SMITH S. O., LEE C., FARRINGTON J. W. & FREW N. M. 1980. **Steroid transformations in recent marine sediments**. In: Douglas, A. G. and Maxwell J. R. (eds.), Advances in Organic Geochemistry, Pergamon Press, Oxford, p. 407-419.

GONÇALVES, P. N., NEVES, P. C. P., TONIN, A., PEREIRA, A. B. 2008. **Morfologia dos grãos de pólen de angiospermas modernas da Ilha King George, Ilhas Shetland do Sul, Península Antártica**. Goea - Journal of Geoscience, vol. 4, nº 1, p. 24-31.

GONZÁLEZ-OREJA & SAIZ-SALINAS. 1998. **Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis**. Mar. Pollut. Bull, vol. 36, nº 11, p. 868-875.

GREEN, G.; SKERRATT, J. H.; LEEMING, E. & NICHOLS, P. D. 1992. **Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algal and sediments near Davis Stations in Eastern Antarctica: A regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment**. Mar. Pollut. Bull., vol. 25, p. 293-302.

GREEN, G. & P. D. NICHOLS. 1995. **Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants**. Antarc. Sci., vol. 7, p. 137-144.

GRIMALTI, J.O.; FERNANDEZ, P., BAYONA, J. M. & ALBAIGES, J. 1990. **Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters**. Environmental Science & Technology. vol. 24, p. 357-363.

HUDSON, E. D.; PARRISH, C. C.; HELLEUR, R. J.; 2001. **Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland).** *Marine Chemistry* vol. 76, p. 253–270.

HUGHES, K. A. 2004. **Reducing sewage pollution in the Antarctic marine environment using a sewage treatment plant.** *Marine Pollution Bulletin* vol. 49, p. 850–853.

HUGHES, K. A. & THOMPSON A. 2004. **Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, *Clostridium perfringens* and faecal sterol markers.** *Environ. Pollut.*, vol. 127, p. 315–321.

JENG W. L. & B. C. HAN. 1996. **Sedimentary Coprostanol in Kaohsiung Harbour and Tan-Shui Estuary, Taiwan.** *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 28, p. 494-499.

JENG, W. & HAN, B. 1994. **Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan.** *Marine Pollution Bulletin*, vol. 28, n° 8, p. 494-499

JENG, W.; HUH, C.; CHERT, C. 1997. **Alkanol and sterol degradation in a sediment core from the continental Slope off southwestern Taiwan.** *Chemosphere*, vol. 35, N° 11, p. 2515-2523.

JENG, W. L. & HUH C. A. 2001. **Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan.** *Applied Geochem.*, vol. 16, p. 95-108.

JENG, W. & CHEN, M. 1995. **Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan.** *Org. Geochem.* vol. 23, N° 4, p. 301-310.

KAWAKAMI, S. K. & MONTONE, R. C. 2002. **An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments.** *J. Brazil. Chem. Soc.* vol. 13, p. 226-232.

KOK, M. D.; RIJPSTRA, I. C.; ROBERTSON, L.; VOLKMAN, J. K. & DAMSTÉ, J. S. S. 2002. **Early steroid sulfurisation in surface sediments of a**



**permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica).** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, nº 8, p. 1425–1436.

LAUREILLARD J. L. PINTURIER, J. FILLAUX & A. SALIOT. 1997. **Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes – sources and fate.** *Deep-Sea Res. II*, vol. 44, p. 1085-1108.

LI, X.; WAI, O. W. H., LI, Y. S., COLES, B. J. RAMSEY, H. & THORNTON, I. 2000. **Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China.** *Applied Geochemistry*. vol.15, p. 567-581.

LOURENÇO, R. A. 2003. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas.** 101 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP.

MADUREIRA, L. A. S. 2002. **Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano atlântico norte.** *Quim. Nova*, vol. 25, nº. 5, p. 814-824.

MARTINS, C. C. 2001. **Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos na Baía do Almirantado, Península Antártica.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 113p.

MARTINS, C. C.; M. I. VENKATESAN & R. C. MONTONE. 2002. **Sterols and linear alkylbenzenes (LABs) in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands.** *Antarc. Sci.*, vol. 14, p. 244-252.

MARTINS, C. C.; R. C. MONTONE, R. C. GAMBA & V. H. PELLIZARI. 2005. **Sterols and fecal microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica.** *Braz. J. Oceanog.* Vol. 53(1-2), p. 1-12

MARTINS, C. C. 2006. **Distribuição espacial e temporal de esteróis marcadores geoquímicos em sedimentos superficiais e testemunhos da Baía do Almirantado, Península Antártica.** 73p. Relatório Final (Pós-Doutor em Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, C.C., MONTONE, R.C., FILLMANN, G., 2007. **Natural and anthropogenic sterols inputs to surface sediments of Patos Lagoon, Brazil.** J. Braz. Chem. Soc. vol. 18, p. 106-115.

MONTONE, R. C.; TANIGUCHIA, S.; SRICANOB, J.; WEBERA, R. R.; LARA, W. H. Determination of polychlorinated biphenyls in Antarctic macroalgae **Desmarestia sp.** The Science of the Total Environment, vol. 277, p. 181-186.

MUDGE, S. M. & M. J. BEBIANNO. 1997. **Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal.** *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 34, p. 163-170.

MUDGE, S. M. & D. G. LINTERN 1999. **Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C. Canada.** *Estuar. Coast and Shelf Sci.*, vol. 48, p. 27-38.

NGUYEN, D.; A. BRUCHET & P. ARPINO. 1995. **Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and CG/MS.** *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 1686-1690.

OLIVEIRA, E. C., ABSHER, T. M., PELLIZZARI, F. M., OLIVEIRA, M. C. **The seaweed flora of Admiralty Bay, King George Island, Antarctic.** *Polar Biol.*, vol. 32, p. 1639–1647.

PENTEADO, J. C. P. & VAZ, J. M. **O Legado das Bifenilas Policloradas (PCBs).** *Quim. Nova*, vol. 24, 33p.

PICHLMAIER, M., AQUINO, F. E., SILVA, C. S., BRAUN, M. 2004. **Suspended sediments in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica).** *Pesq Antárt Bras vol.* 4, p. 77-85.

QIAN, Y. & JACKSON, T. 1997. **Coprostanol/sterol analysis aqueous and sediment samples.** Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group. RSOP-9725: 1-17.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. 1980. **Environmental conditions and the functioning of Admiralty Bay (South Shetlands Islands) as part of near shore Antarctic ecosystem.** *Polish Polar Res.*, vol. 1, p. 11-27.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. 1995. **The Hydrography of Admiralty Bay and its inlets, coves and lagoons (King George Island, Antarctic)**. Polish Polar Res., vol 16, p. 61-70.

SANGIORGI, F.; FABBRI, D.; COMANDINI, M.; GABBIANELLI, G.; TAGLIAVINI, E. 2005. **The distribution of sterols and organic-walled dinoflagellate cysts in surface sediments of the North-western Adriatic Sea (Italy)**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, vol. 64, p. 395-406.

SANTOS, I. R., FÁVARO, D. I. T., SCHAEFER, C. E. G. R., SILVA-FILHO, E. V. 2007. **Sediment geochemistry in coastal maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from rare earths and other elements**. Marine Chemistry vol. 107, p. 464–474.

SCHAEFER, C. E. G. R., SIMAS, F. N. B.; ALBUQUERQUE-FILHO, M. R.; MICHEL, R. F. M., VIANA, J. H. M.; TATUR, A. Fosfatização: processos de formação de solos na Baía do Almirantado e implicações ambientais. In: SCHAEFER, C. E. G. R., FRANCELINO, M. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE-FILHO, M. R. (Eds) **Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima, Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa: NEPUT. 2004b. p 47-58.

SHANCHUN, J.; O'LEARY, T.; VOLKMAN, J. K.; HUIZHI, Z.; RONGFEN, J.; SUHUA, Y.; YAN, W.; ZUOFENG, L.; ZUOQING, S.; RONGHUA, J. 1994. **Origins and simulated thermal alteration of sterols and keto-aleohols in deep-sea marine sediments of the Okinawa Trough**. *Org. Geochem.* vol. 21, Nº. 3/4, p. 4t5-422.

SHERWIN, M. R.; E. S. VAN VLEET, V. U. FOSSATO & F. DOLCH. 1993. **Coprostanol (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy**. Mar. Pollut. Bull., vol. 26, p. 501-507.

SIMAS, F. N. B., SCHAEFER, C. E. G. R., ALBUQUERQUE FILHO, M. R., FRANCELINO, M. R., FERNANDES FILHO, E. I., COSTA, L. M. 2008. **Genesis, properties and classification of Cryosols from Admiralty Bay, maritime Antarctica**. Geoderma vol. 144, p. 116–122.

SIMPSON, D. C., MOSI, A. A., CULLEN, W. R., REIMER, K. J., 1995. **Composition and distribution of polycyclic aromatic contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada**. Sci. Total Environ. Shannon, v 181, p. 265-278.

SKERRATT, J. H.; P. D. NICHOLS, T. A. McMEEKIN & H. BURTON. 1995. **Seasonal and inter-annual changes in planktonic biomass and community structure in eastern Antarctica using signature lipids.** *Mar. Chem.*, vol 51 : p. 93-113.

SU S. B.; Motoo Y.; Xie M. J.; Miyazono K.; Sawabu N. 2000. **Expression of transforming growth factor-beta in spontaneous chronic pancreatitis in the WBN/Kob rat.** *Dig Dis Sci* 2000; vol. 45, p. 151-9.

TARTUR, A.; 2002. **Ornitogenic Ecosystems in the maritime Antarctic – Formation, Development and Disintegration.** In: **Ecological Studies**,. Eds: Bayer, L. & M. Bölker. *Geoecology of Antarctic Ice-free Coastal Landscapes.* Springer-Verlag, vol.154, p. 161-184.

TERNOIS, Y.; SICRE, M.; BOIREAU, A.; BEAUFORT, L.; MIQUEL, J.; JEANDEL, C. 1998. **Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean.** *Org. Geochem.*, vol 28, n° 7-8, p. 498-501.

VENKATESAN, M. I.; RUTH, E. & KAPLAN, I. R. 1986. **Coprostanols in Antarctic Marine Sediments: A biomarker for marine mammals and not human pollution.** *Marine Pollution Bulletin*, vol. 17, n° 12, p. 554-557.

VENKATESAN, M. I. & C. A. SANTIAGO. 1989. **Sterols in oceans sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans.** *Mar. Biol.*, vol. 102, p. 431-437.

VENKATESAN, M. I. & I. R. KAPLAN. 1990. **Sedimentary Coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California.** *Envir. Sci. Techn.*, vol. 24, p. 208-214.

VENKATESAN, M. I. & MIRSADEGHI, F. H. 1992. **Coprostanol as Sewage Tracer inMcMurdo Sound, Antarctica.** *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 25. 9-12, p. 328-333.

VILLINSKI, J. C.; HAYES, J. M.; BRASSELL, S. C.; RIGGERT, V. L. & DUNBAR, R. B. 2008. **Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean.** *Organic Geochemistry*, vol. 39, p. 567-588.

VOLKMAN, J. K. 1986. **A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter.** Org. Geochem., vol. 9, p. 83-100.

VOLKMAN, J. K.; FARRINGTON, J. W. & GAGOSIAN, R. B. 1987. **Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpane alcohols.** Organic Geochemistry, vol. 11, nº. 6, p. 463-477.

VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., GELIN, F., 1999. **Microalgal biomarkers: a review of recent research developments.** Org. Geochem. vol. 29, p. 1163– 1179.

VOLKMAN, J. K. 2005. **Sterols and other triterpenoids: source specefety and evolution of biosynthetic pathways.** Org. Geochem., vol. 36, p. 139-159.

VOLKMAN, J. K. 2006. **Lipids markers for marine organic matter.** Hdb. Env. Chem. vol 2. Part N, p. 27-70.

YUNKER, M. B., BELICKA, L. L., HARVEY, H. R., MACDONALD, R. W. 2005. **Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers.** Deep-Sea Research II 52, p. 3478–3508.